

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (TROISIÈME CYCLE)

DE PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Robert DESBRANDES

INGÉNIEUR A. ET M.

Sur une nouvelle technique permettant la mise en évidence d'un type d'interaction directe électrons-phonons

Application à quelques hydrocarbures

soutenue le 23 février 1965 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs J. JANIN *Président*

A. LAFORGUE
R. GABILLARD
G. J. BÉNÉ
} *Examineurs*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553428_0024

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (TROISIÈME CYCLE)

DE PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Robert DESBRANDES

INGÉNIEUR A. ET M.

Sur une nouvelle technique permettant la mise en évidence d'un type d'interaction directe électrons-phonons

Application à quelques hydrocarbures



soutenue le 23 février 1965 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs J. JANIN	Président
A. LAFORGUE	} Examineurs
R. GABILLARD	
G. J. BÉNÉ	

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

Doyens honoraires

LONGCHAMBON

DOUIN

MOUSSA

GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

LOÇQUIN
de LARAMBERGUE
SOLLAUD

MENTZER
MOUSSA
JAFFARD

DOUIN
EYRAUD Henri
DEJARDIN

VIRET

Doyen

J. BRACONNIER

Assesseurs

MESNARD

BOIDIN

Professeurs

LONGCHAMBON
PRETTRE
COURTY
KUHNER
MALECOT

Minéralogie
Chimie industrielle
Chimie-Physique
Botanique
Mécanique rationnelle et
appliquée

BOIDIN
PERES
MESNARD
GRANDMONTAGNE
BOUTILLIER
LAFOUCRIERE

Microbiologie et Mycologie
Physiologie
Electronique
Physique
Minéralogie
Physique nucléaire
théorique

PARIS
AUMERAS
COLONGE
JANIN
FLANDRIN
BERNARD
DUFAY Jean
NIGON
GAUTHIER Henri
WAUTIER
CHOPIN
CUEILLERON
BRACONNIER

Chimie minérale
Chimie générale II
Chimie organique
Physique générale
Géologie appliquée
Physique industrielle
Astronomie
Zoologie expérimentale
Géologie générale
Zoologie
Chimie biologique
Chimie
Calcul différentiel et inté-
gral

DREUX
TEICHNER
PAVANS DE CECCATTY
MERLIN
DUFAY Maurice
LUBET
PHILBERT
COHEN-ADAD
DAVID Louis
CHANEL
MAURY

Chimie organique
Chimie industrielle
Zoologie
Chimie analytique
Physique de l'Atmosphère
Physiologie
Physique nucléaire
Chimie
Géologie générale
Psychophysiologie
Méthodes Mathématiques
de la Physique
Physique nucléaire
Chimie
Physique expérimentale

EYRAUD Charles
SARAZIN

Chimie-physique appliquée
Physique nucléaire

DEPRAZ
GAUTHIER Jean
GAUME

Professeurs sans chaire

FERON
LAFORGUE
LEGAY

Mathématiques
Physique
Zoologie expérimentale
S. P. C. N.

Mlle MAITROT
GEVIN
PONASSE
d'INCAN
LEFEBVRE
PERNET
CHERY
BERGEON
Mlle GAUTHERON

Physique
Géologie générale
Mathématiques
Physique
Mathématiques
Mathématiques
Physique
Physique C. S. U.
Chimie biologique

UZAN
CHENEVOY
GINET
ASCH
MICHEL Pierre
DUCET

Physique S. P. C. N.
Géologie appliquée
Zoologie
Physique
Minéralogie
Biologie végétale

Maîtres de conférences

Mme ERICSON
MARTEL
MATHIEU
ERBEIA
DESCOTES
PICARD Philippe
LEMOIGNE
DEMARCO
MICHEL Georges
LEBRETON

Physique générale
Mécanique
Mécanique des fluides
Physique
Chimie organique
Mathématiques
Botanique
Géologie générale
Biochimie
Biologie végétale

DAVID Jean
TOUSSET
FEUVRAIS
PICARD Claude
SCHMITT
LAURENT
ROT
BETHOUX
Mlle CALAIS
GUSAKOW

Biologie animale
Chimie propédeutique
Physique Electricité
Mathématiques
Physique M. P. G.
Chimie organique
Mathématiques
Mathématiques T. M. P.
Mathématiques C. S. U.
Physique

Maître de conférences adjoint : M. PIERRON Chimie

Conseiller administratif : M. BURNET

Secrétaire principal honoraire : M. ROUX

Les travaux théoriques et expérimentaux qui font l'objet de ce mémoire ont été effectués à l'Institut Français du Pétrole, dans le cadre d'un projet de recherche.

Je remercie la direction générale de l'Institut Français du Pétrole et particulièrement son ancien Directeur général adjoint, M. GIRAUD, maintenant Directeur des carburants, pour l'intérêt et le soutien qu'il a apportés à ces travaux, et M. LARBRE, Directeur technique, pour l'aide matérielle et scientifique qu'il m'a donnée.

Je voudrais aussi remercier M. le Professeur GABILLARD de la Faculté des Sciences de Lille, qui a suivi les expériences pas à pas et donné de nombreux conseils au cours de fructueuses discussions.

Je voudrais également exprimer ma reconnaissance à M. le Professeur JANIN, qui m'a accueilli dans l'option de Spectroscopie atomique et physique du rayonnement du troisième cycle de la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, et à MM. les Professeurs BENE et LAFORGUE qui ont bien voulu suivre mes travaux.

Je remercie enfin le personnel de l'Institut Français du Pétrole, particulièrement les services Electronique et Mécanique, ainsi que M. DOUCET, Agent technique, pour leur excellente collaboration.

Table des matières

RESUME	Pages
1. INTRODUCTION	9
2. PARTIE THEORIQUE	10
2.1. - Propagation des impulsions sur une ligne	10
2.2. - Champ électrique dû à une impulsion dans une ligne coaxiale	13
2.3. - Notions de phonon - Spectre de vibrations d'un solide	18
2.4. - Répartition des libres parcours électroniques dans les métaux	20
2.5. - Interaction électrons-phonons	21
2.6. - Modification du spectre de vibration d'un corps solide par le milieu ambiant	23
2.7. - Phonons dans les liquides	23
2.8. - Absorption de l'énergie impulsionnelle	27
3. PARTIE EXPERIMENTALE	29
3.1. - Générateur d'impulsions	29
3.2. - Montage d'étude de l'atténuation	29
3.3. - Mode opératoire	34
3.4. - Résultats expérimentaux	35
3.5. - Discussion des résultats	37
3.6. - Précision	41
3.7. - Pureté des produits, états de surface	42
4. CONCLUSION	43
REFERENCES	45

RESUME

Dans ce travail, l'auteur montre qu'il doit exister des anomalies dans la partie basse fréquence ($10^9 - 10^{11}$ Hz) du spectre de vibration des diélectriques. En outre, il doit être possible de les détecter par une technique d'interaction électrons-phonons.

Ces anomalies se manifestent électromagnétiquement dans les corps polaires par les absorptions dipolaires, mais elles restent inaccessibles dans les corps non-polaires. La technique expérimentale utilisée, qui les fait apparaître, met en œuvre des impulsions brèves de très haute tension, dont l'atténuation est fonction de la densité de phonons dans un conducteur en contact avec le diélectrique étudié. C'est donc une nouvelle technique d'analyse qui est exposée.

Les résultats obtenus avec l'acétone, la méthyléthylcétone, le tétrachlorure de carbone, le benzène, l'heptane, et le pentane sont présentés.

ABSTRACT

In this paper the author shows that some irregularities must exist in the low frequency part ($10^9 - 10^{11}$ Hz) of the vibration spectrum of dielectrics. In addition, it should be possible to detect them by means of a method of electron-phonon interaction.

These irregularities reveal themselves electromagnetically but fail to show in non-polar bodies. The experimental method utilized to bring them out makes use of very high tension short impulses whose attenuation varies with the phonon density in a conductor in contact with the dielectric being examined. Consequently, it is a new method of analysis that is described here.

The results obtained with acetone, methylethylcetone, carbon tetrachloride, benzene, heptane and pentane are described.

1 – INTRODUCTION

Les solides, et dans une certaine mesure les liquides, sont le siège de vibrations mécaniques de très haute fréquence qui expliquent leur comportement thermique. Ces vibrations se répartissent suivant leur fréquence pour former un spectre qui est propre à chaque corps. Ces spectres peuvent être calculés (1) à l'aide d'informations obtenues par rayons X (2), neutrons lents (3) ou photons visibles (4). Ces vibrations sont quantifiées et le quantum d'énergie de vibration d'un corps est appelé "phonon".

La théorie la plus simple des métaux considère les électrons comme libres de se mouvoir plusieurs centaines d'angström (5) avant d'entrer en interaction avec un autre électron, un phonon ou une impureté. Les seules interactions utiles pour dissiper l'énergie électronique sont les interactions électrons-phonons ou électrons-impuretés. A la température ambiante, les interactions les plus importantes sont les interactions électrons-phonons (6). L'application d'un champ électrique au métal accélère les électrons de la surface de Fermi. L'énergie ainsi acquise par les électrons est transférée au réseau sous forme de phonons. Selon la densité des phonons ayant exactement l'énergie électronique acquise ou perdue, l'interaction est plus ou moins forte et les pertes ohmiques dans le métal plus ou moins grandes.

Le spectre de vibrations d'un corps est modifié dans le voisinage de son contact avec un autre corps. En particulier, si un métal est en contact avec un solide ou un liquide, une altération s'étendant sur quelques microns d'épaisseur se produit dans le spectre de vibrations du métal.

Dans ce travail, nous avons choisi des liquides diélectriques car leur contact mécanique avec les conducteurs est excellent. D'autre part, comme ils ont une structure intermédiaire entre les solides et les gaz, on peut leur appliquer les théories des uns et des autres. En particulier, on peut considérer qu'ils sont le siège de rotations des molécules en bloc et aussi le siège de vibrations du type phonons pour les grandes longueurs d'onde.

Ceci admis, nous utilisons pour créer un champ électrique dans la partie altérée du conducteur métallique, c'est-à-dire dans une épaisseur de quelques microns, des impulsions brèves de haute tension. En effet, pour une impulsion dont le spectre de fréquence s'étend jusqu'à quelques dizaines de mégahertz, on obtient une épaisseur de peau dans laquelle circule le courant de l'impulsion qui est aussi de quelques microns.

Un dispositif de ligne coaxiale a été utilisé. Un calcul classique montre que l'incidence d'une variation de résistance se manifeste exponentiellement sur l'atténuation des impulsions.

Les résultats expérimentaux obtenus en mesurant l'atténuation en amplitude et en pente (dérivée) de l'impulsion en fonction de l'amplitude montrent des anomalies qui sont fonction du métal et du liquide diélectrique utilisés.

Pour vérifier que l'action est bien de nature vibrationnelle et non électromagnétique, des expériences ont été faites avec des diélectriques polaires et non polaires. Dans ce dernier cas, nous avons choisi entre autres corps des hydrocarbures dont les fréquences présumées des anomalies ont pu être estimées à l'aide d'hypothèses simples.

Bien que la théorie repose sur certains résultats ou concepts encore mal établis actuellement, il existe une forte présomption pour qu'elle soit susceptible de rendre compte de nos résultats expérimentaux.

2-PARTIE THÉORIQUE

2.1. - PROPAGATION DES IMPULSIONS SUR LES LIGNES

Nous étudierons le cas d'une ligne électrique coaxiale isolée, c'est-à-dire sans pertes. Soit L la self, C la capacité et R la résistance par unité de longueur. Le cas général d'une perturbation $v(x, t)$, $i(x, t)$ se propageant sur la ligne a été traité (7) par le calcul opérationnel. Rappelons les résultats :

Soit les transformées de Carson - Laplace de v et i :

$$V(x, p) \subset v(x, t) \quad (2.1)$$

$$I(x, p) \subset i(x, t) \quad (2.2)$$

A une certaine distance x de l'origine de la ligne nous avons :

$$V(x, p) = V(0, p) e^{-\sqrt{(Lp + R) Cp}} \quad (2.3)$$

$$I(x, p) = V(0, p) \sqrt{\frac{Cp}{Lp + R}} e^{-\sqrt{(Lp + R) Cp}} \quad (2.4)$$

a) Cas d'une fonction de Dirac

Nous avons :

$$V(0, p) = p \quad (2.5)$$

En portant dans (2.3) :

$$V(l, p) = p e^{-\sqrt{(Lp + R) Cp}} \quad (2.6)$$

la transformée inverse de cette fonction en l sera (8) :

- Pour $t < l \sqrt{LC}$:

$$v(l, t) = 0$$

- Pour $t > l \sqrt{LC}$, nous avons :

$$v(l, t) = \delta\left(t - l \sqrt{LC}\right) e^{-\frac{R}{2L} l \sqrt{LC}} + \frac{R}{2L} \frac{1}{\sqrt{t^2 - l^2 LC}} e^{-\frac{R}{2L} t} I_1\left(\frac{R}{2L} \sqrt{t^2 - l^2 LC}\right) \quad (2.7)$$

Le premier terme est une fonction de Dirac retardée de $1/\sqrt{LC}$ et atténuée exponentiellement en amplitude. Le deuxième terme est une "traînée" qui suit l'impulsion comme le montre la figure 1.

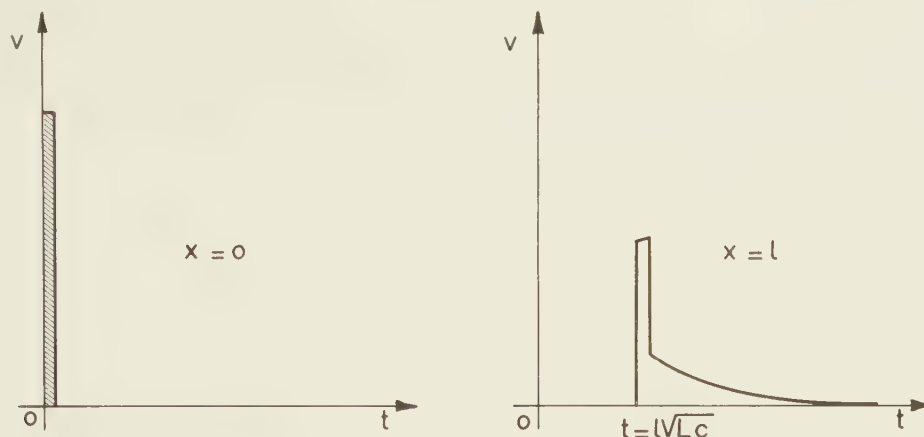


Fig.1. DEFORMATION D'UNE IMPULSION DE DIRAC

Le décrément de l'atténuation est $-\frac{R}{2L} \frac{1}{\sqrt{LC}}$ comme l et L sont constantes, une variation d'atténuation du Dirac reflète, soit une variation de constante diélectrique, soit une variation de résistance.

b) Impulsion triangulaire

Une fonction $v(0, t)$ telle que celle de la figure 2 peut toujours se décomposer en $2n$ fonctions de Dirac élémentaires.

A une distance l , on peut recomposer en les additionnant les $2n$ transformées inverses pour avoir la forme de l'impulsion $v(l, t)$. On voit que l'amplitude du plus grand Dirac δ_n devient :

$$\delta_n(l) = \delta_n(0) e^{-\frac{R}{2L} \frac{1}{\sqrt{LC}}} + \text{des "traînées" des } \delta \text{ précédents} \quad (2.8)$$

Précisons que nous sommes toujours dans le cas où le décrément $-\frac{R}{2L} \frac{1}{\sqrt{LC}}$ est très faible, en conséquence, le second terme reste toujours très petit par rapport au premier.

Le calcul fait pour un Dirac unique donne donc l'atténuation maximale et la conclusion précédente reste valable ; une variation d'atténuation quand on augmente l'amplitude reflète, soit une variation de résistance, soit une variation de constante diélectrique.

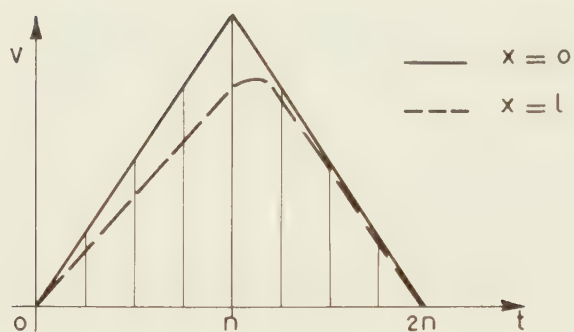


Fig. 2. DEFORMATION
D'UNE IMPULSION TRIANGULAIRE

Fig. 3. DEFORMATION
D'UNE IMPULSION ARRONDIE

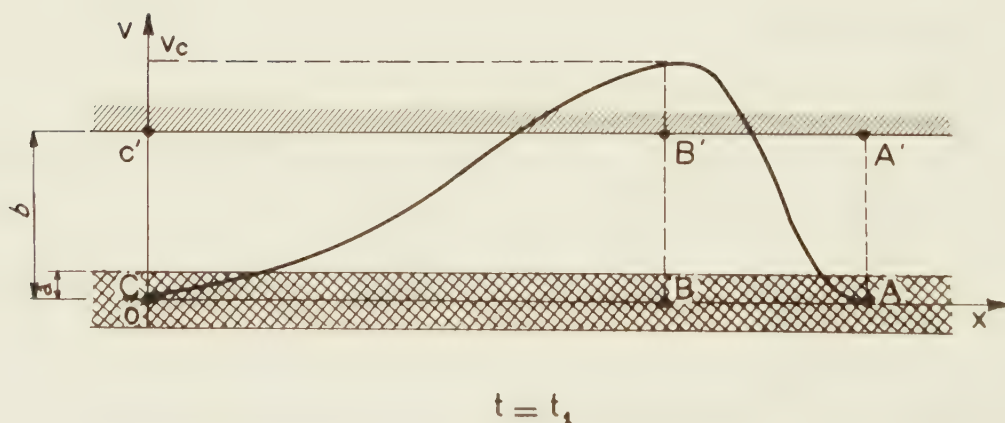
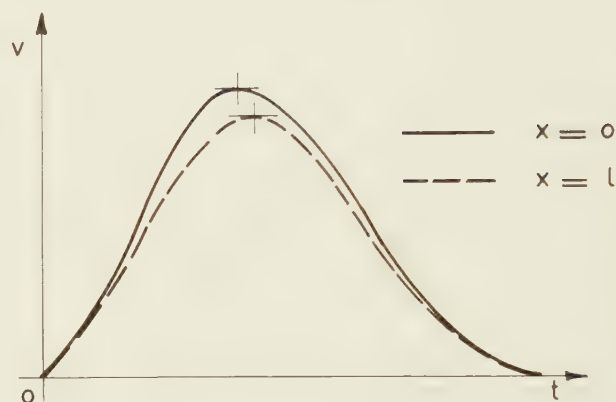


Fig. 4. IMPULSION SUR UNE LIGNE COAXIALE

Si l'on part d'une impulsion symétrique comme le montre la figure 2 pour $x = 0$, on a une impulsion dissymétrique pour $x = 1$ du type de celle en pointillés sur la figure.

c) Impulsion arrondie

Les impulsions réalisables pratiquement présentent un arrondi au début et au sommet. La pente maximale de montée se concrétise par un segment rectiligne ou, dans le plus mauvais cas, par une inflexion. A l'atténuation s'ajoute une déformation de l'impulsion qui retarde le maximum comme le montre la figure 3.

En première approximation, l'atténuation en amplitude est encore donnée par la formule (2.8).

2.2. - CHAMP ELECTRIQUE DU A UNE IMPULSION DANS UNE LIGNE COAXIALE

a) Champ dans le métal

Les métaux composant la ligne ont une résistance finie. En supposant la répartition du courant uniforme dans l'épaisseur de peau, il existe dans les conducteurs un gradient de potentiel ou champ électrique E_x . A l'aide de la figure 4, nous pouvons évaluer la grandeur relative des champs dans les conducteurs.

Entre les points A et A', C et C', il n'existe pas de différence de potentiel à l'instant t_1 auquel l'impulsion a été figée. Dans la boucle AA' B'B, nous avons :

$$V_{AB} - V_{A'B'} = V_{BB'} = V_C \quad (2.9)$$

On sait, d'autre part, que le courant I_a circulant dans le conducteur central est exactement égal et opposé au courant I_b circulant dans le conducteur extérieur :

$$I_a = I_b \quad (2.10)$$

L'épaisseur de peau est la même dans chaque conducteur puisqu'elle ne dépend que de la fréquence et de la résistivité du métal.

La résistance de chaque conducteur est donc proportionnelle à son rayon. Dans l'expérience avec l'acétone, relatée dans la deuxième partie, on a :

$$b = 50 a$$

- a rayon du conducteur central.
- b rayon du conducteur extérieur.

$$R_b = 50 R_a \quad (2.11)$$

- R_a résistance du conducteur central.
- R_b résistance du conducteur extérieur.

On en déduit facilement que :

$$E_x = - 50 E'_x \quad (2.12)$$

E_x champ électrique longitudinal dans le conducteur central.

E'_x champ électrique longitudinal dans le conducteur extérieur.

Le champ électrique axial dans l'épaisseur de peau du conducteur central est très important par rapport à celui qui existe dans le conducteur extérieur.

b) Champ électrique dans le diélectrique

Si le métal était parfaitement conducteur, on aurait un champ radial pur, normal aux surfaces métalliques. Le champ E_M de la figure 5 est donnée par la formule :

$$E_M = \frac{V}{r \text{ Log } \frac{b}{a}} \quad (2.13)$$

V tension dans la section considérée.

r distance du point M au centre.

a et b rayons des conducteurs.

Dans un métal résistant, la composante axiale du champ qui a fait l'objet du paragraphe précédent incline le champ dans le diélectrique.

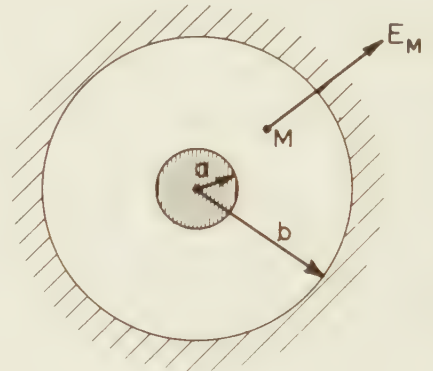


Fig.5. CHAMP ELECTRIQUE RADIAL

E_x étant dans tous les cas bien inférieur à E_y , le champ résultant E sera de l'ordre de E_y .

Nous pouvons calculer E_y à la surface du fil avec

$V = 5 \text{ kV}$, $a = 10^{-3} \text{ m}$, $b = 5, 10^{-2} \text{ m}$ et $r = 10^{-3} \text{ m}$. Le résultat est $E = 1,28 \cdot 10^6 \text{ V/m}$.

Ce champ bien que considérable, ne semble pas provoquer de claquage dans l'acétone anhydre.

c) Etude du champ dans le conducteur central

Nous avons vu que le champ électrique axial dans le conducteur central est très important comparé à celui existant dans le conducteur extérieur. La forme des impulsions utilisées dans ce travail est donnée approximativement sur la figure 7.

Un simple changement d'abscisse, puisque $t = x/u$ (u : vitesse de propagation sur la ligne), nous donne la répartition de la tension V en fonction de la distance à un instant donné. Le champ électrique axial sera donné par la pente de la courbe $V = f(x)$. Sur la figure 8, on donne la courbe $E = f'(x)$ telle qu'on l'obtient avec un capteur différentiateur.

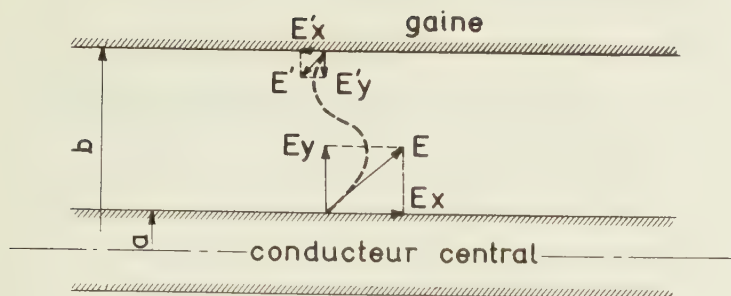


Fig.6. CHAMP ELECTRIQUE
A LA SURFACE DES CONDUCTEURS

Fig.7. FORME DE L'IMPULSION
UTILISEE

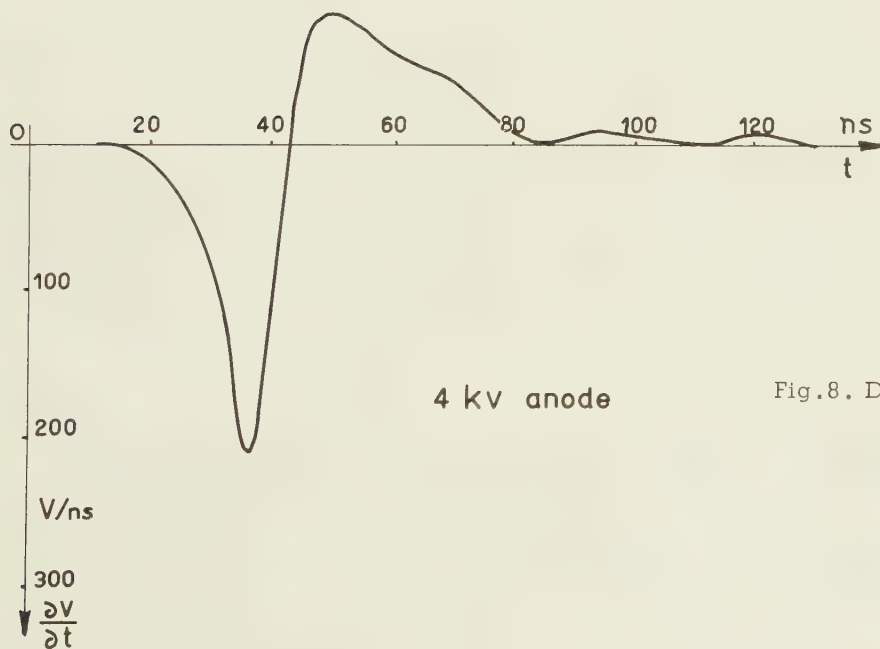
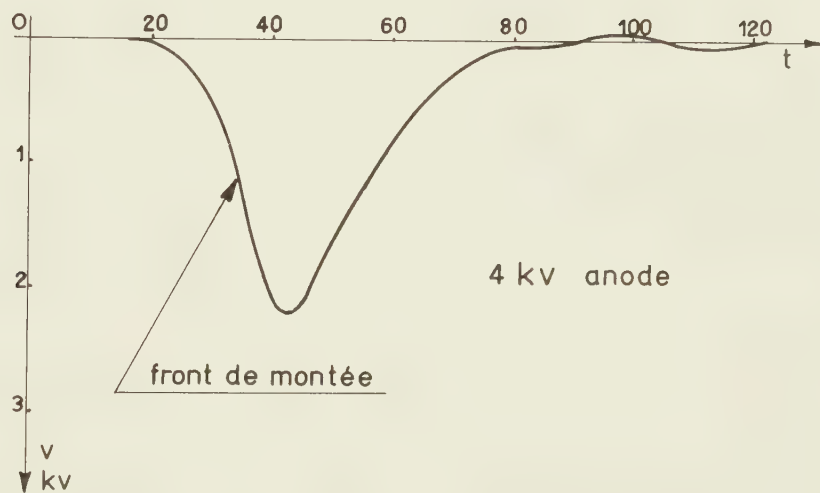


Fig.8. DERIVEE DE L'IMPULSION

La partie intéressante est le début de l'impulsion où la dérivée est négative sur la figure 8. On peut représenter la longueur de fil soumise aux différents champs électriques. Cette densité de champ est donnée sur la figure 9.

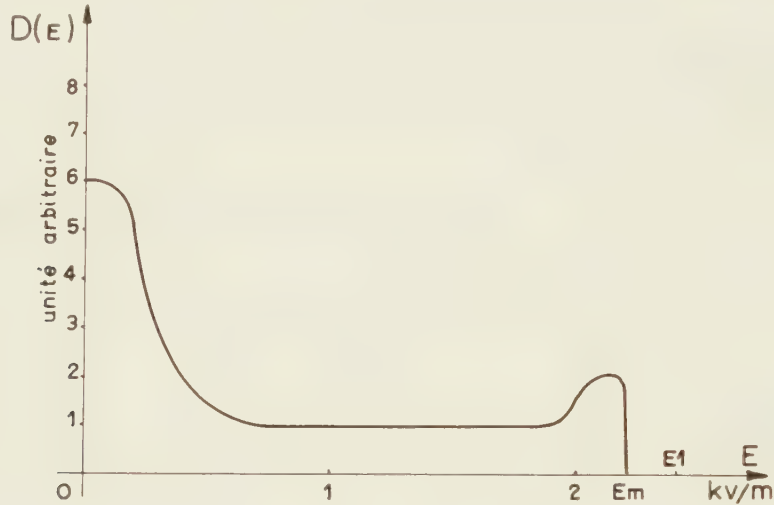


Fig.9. DENSITE DE CHAMP ELECTRIQUE DANS LE FIL

Nous voyons que les Dirac élémentaires qui constituent la montée de l'impulsion dans sa partie rectiligne sont représentés autour de l'abscisse E_m où le champ axial est maximal. Une augmentation de l'amplitude des impulsions provoque un déplacement de E_m vers la droite. Le nombre d'électrons soumis à un champ donné E_1 est nul jusqu'à ce que E_m atteigne E_1 et faible quand E_m a dépassé E_1 .

On peut donc effectuer un véritable balayage en champ électrique en faisant varier l'amplitude des impulsions du type décrit, tout en conservant leur forme.

La transformée de Fourier d'une telle impulsion (fig. 10) conserve aussi la même forme, le seul changement étant une variation d'amplitude de toutes les composantes du spectre de fréquence. On peut donc dire que la proportion des fréquences qui composent l'impulsion reste inchangée au cours d'un balayage en amplitude. Puisque l'atténuation ne dépend que de la résistance de l'épaisseur de peau des conducteurs et que celle-ci ne dépend que de la fréquence (les autres paramètres restant constants), aucune variation dans l'atténuation ne devrait se manifester.

d) Effet de peau

Nous savons que le champ électrique à l'intérieur du conducteur (9) décroît avec la profondeur suivant la loi :

$$E = E_x e^{-\frac{y}{\delta}} \quad (2.14)$$

E_x étant le champ à la surface.

δ étant l'épaisseur de peau.

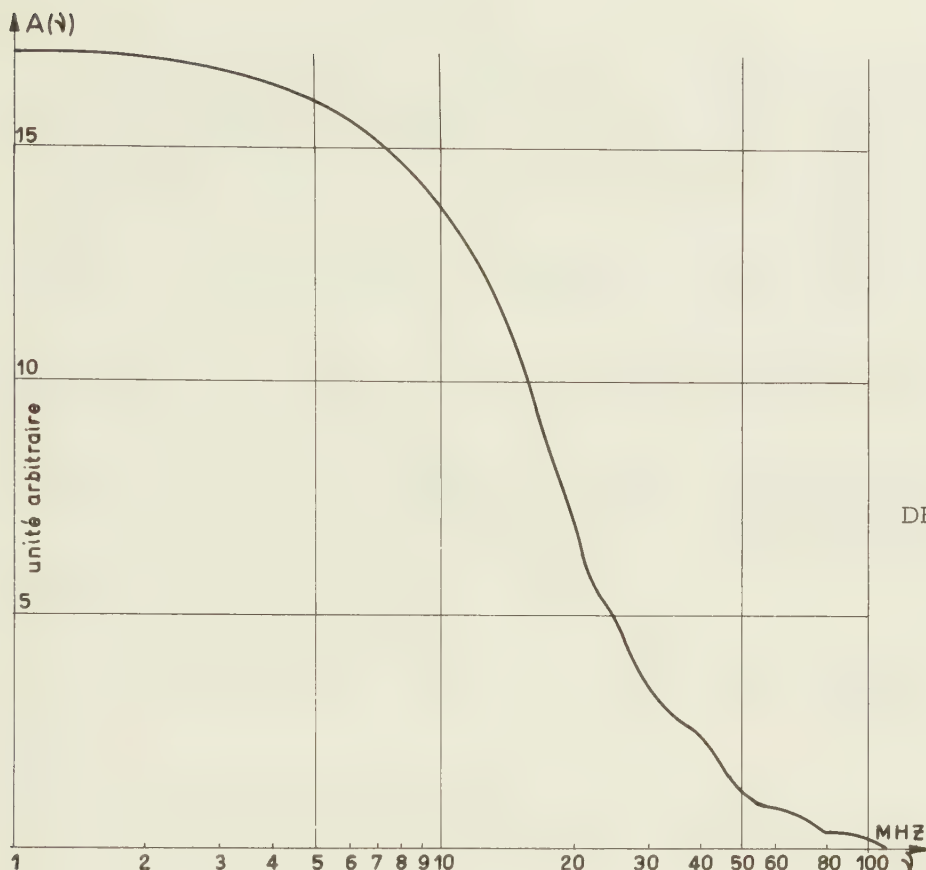


Fig.10. SPECTRE DE
FREQUENCE DE
DE L'IMPULSION UTILISEE

L'épaisseur de peau est donnée par la formule :

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \mu_0 f}} \quad (2.15)$$

- ρ résistivité du métal
- f fréquence
- μ_0 susceptibilité magnétique du milieu.

Un calcul numérique nous donne :

- Pour l'argent : $\delta = 0,63 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
- Pour l'or : $\delta = 0,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}$

avec $f = 100 \text{ MHz}$.

Ce calcul a été fait avec $f = 100 \text{ MHz}$ car le spectre de fréquence calculé sur la calculatrice électronique CAB500 et illustré sur la figure 10 donne une fréquence maximale de l'ordre de 100 MHz. On verra, par la suite, dans le paragraphe 2.6. que cette épaisseur de peau, sur laquelle est appliqué le champ électrique et, par conséquent, où sont accélérés les électrons, correspond précisément à l'épaisseur du métal dans laquelle le spectre de phonon est altéré par la présence du diélectrique.

2.3. - NOTION DE PHONON. SPECTRE DE VIBRATIONS D'UN SOLIDE

Les phénomènes thermiques tels que les chaleurs spécifiques, la dilatation, etc. s'expliquent bien à l'aide d'une théorie faisant intervenir des vibrations mécaniques des molécules à des fréquences très élevées allant de 10^9 à 10^{12} Hz. Une théorie classique simple des vibrations a été faite par Brillouin (10).

On arrive à une loi reliant la fréquence et la longueur d'onde de la forme :

$$\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \sin \frac{\pi d}{\lambda} \quad (2.16)$$

Cette formule est établie pour une ligne d'une seule sorte d'atomes de masse M reliés par une force élastique de constante K et distants de la distance d . Du fait que les masses sont localisées en des points discrets de l'espace, nous n'avons plus une loi linéaire comme pour les cordes vibrantes de la forme :

$$\nu = \sqrt{\frac{C}{\rho}} \frac{1}{\lambda} \quad (2.17)$$

avec : C tension du fil, ρ densité linéaire du fil.

a) Phonons

Dans la théorie quantique, l'énergie de vibration du réseau est mise sous forme de quanta discrets. Le quantum d'énergie est appelé "phonons".

La notion de phonon permet, pour étudier certains comportements de la matière, de remplacer le réseau cristallin par le même volume d'une boîte vide contenant un gaz de phonons. Le comportement de ce gaz est régi par des lois analogues à celles de la théorie de rayonnement du corps noir. Les phonons transportent une grande quantité d'énergie à une vitesse de l'ordre de celle de la vitesse du son.

On distingue les phonons acoustiques qui sont des vibrations dans lesquelles les atomes voisins se déplacent dans le même sens. Les phonons optiques proviennent des vibrations où les atomes voisins se déplacent en sens inverse. La fréquence, donc l'énergie de ces phonons optiques peut être relativement grande, sans qu'ils contribuent beaucoup au transport d'énergie d'un point à l'autre du cristal

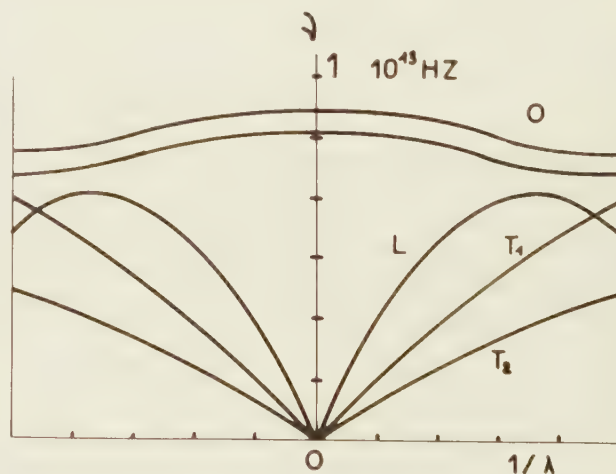


Fig.11. COURBES DE DISPERSION

b) Spectre de vibration

La loi (2.16) qui relie la fréquence et le nombre d'ondes peut être mise sous la forme de courbes de dispersion (figure 11).

Les vibrations acoustiques se divisent en plusieurs catégories : les vibrations longitudinales où les atomes vibrent dans la direction de propagation de l'onde et les vibrations transversales où les atomes vibrent perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde. Ces vibrations se répartissent sur une branche acoustique longitudinale L et des branches acoustiques transversales T comme le montre la figure 11.

Les vibrations optiques qui ne peuvent exister que pour des réseaux contenant plusieurs atomes dans la maille élémentaire de Bravais se placent sur des branches dites "optiques" O représentées schématiquement sur la figure 11.

Ce sont les courbes de dispersion qui sont obtenues à l'aide des interactions phonons-rayons X ou phonons-neutrons lents. A l'aide d'un modèle mathématique d'interaction, on peut calculer la répartition de l'énergie suivant les différentes fréquences pour les différents types de vibrations. On obtient, ainsi, des courbes $D(\nu)$ en fonction de ν telles que celles données figure 12 (11).

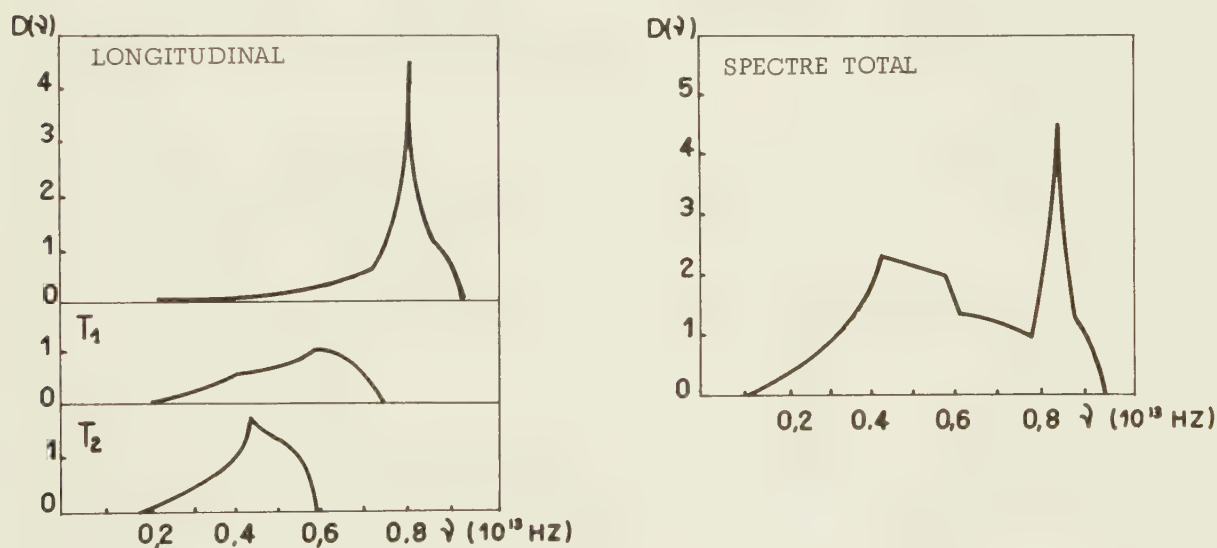


Fig.12. SPECTRES DE VIBRATION DE L'ALUMINIUM

(d'après Walker)

Le spectre total qui permet de calculer la chaleur spécifique en fonction de la température caractérise le réseau.

Le modèle simple de Debye assimile le spectre de vibrations à une parabole telle que :

$$D(\nu) = \frac{3}{\nu_d^3} \nu^2 \text{ avec } 0 < \nu < \nu_d \quad (2.18)$$

ν_d est la fréquence de coupure de Debye à laquelle correspond la température de Debye par la formule :

$$h \nu_d = K \theta_d \quad (2.19)$$

2.4. - REPARTITION DES LIBRES PARCOURS ELECTRONIQUES DANS LES METAUX

La notion de libre parcours en ce qui concerne les électrons dans les métaux est utilisée dans la théorie dite "cinétique" des phénomènes de transport de l'électricité et de la chaleur (12). Cette théorie est très imparfaite et l'on ne se préoccupe généralement pas dans son cadre de la forme de la répartition des libres parcours électroniques. On admet simplement l'existence d'un libre parcours moyen, ce qui est suffisant pour rendre compte approximativement de la conductivité électrique et thermique.

Pour expliquer les résultats expérimentaux présentés dans la suite par la théorie cinétique nous allons essayer de trouver la forme de la répartition des libres parcours des électrons qui, contrairement aux molécules gazeuses, suivent la statistique de Fermi-Dirac.

Nous pouvons définir le libre parcours moyen comme :

$$\bar{\Lambda} = \frac{U_F}{4 \pi \eta} \quad (2.20)$$

U_F vitesse de Fermi

η nombre de collisions par seconde.

En effet, seuls les électrons de la surface de Fermi participent aux phénomènes de transport.

Dans le cas des métaux nobles, argent, cuivre, or, en première approximation la surface de Fermi peut être considérée comme une sphère.

Ce qui entraîne $U_F = \text{Constante}$.

L'"épaisseur" de la couche sphérique contenant les électrons susceptibles d'être accélérés par un champ électrique est kT donnée en énergie c'est-à-dire, que les électrons susceptibles d'effectuer des transitions ont une énergie de $E_F \pm \frac{1}{2} kT$ et une vitesse de $U_F \pm \sqrt{\frac{kT}{m}}$; m masse de l'électron, k constante de Boltzmann, T température absolue.

Numériquement, avec une énergie de Fermi de 6 eV qui est un ordre de grandeur pour les métaux nobles, $k = 8.61 \cdot 10^{-5}$ eV, $T = 300^\circ \text{K}$, on a $kT = 0,025$ eV.

La largeur de la dispersion de l'énergie et approximativement des vitesses est de 0,4%.

Ceci entraîne une loi de collision très différente de celle de la théorie cinétique des gaz où les vitesses se répartissent suivant une courbe de Gauss. En effet, le libre parcours d'une particule est fonction de sa vitesse. Une particule qui a une très faible vitesse a une plus grande chance d'avoir un faible libre parcours et une particule qui a une grande vitesse un grand libre

parcours. Mais si toutes les particules ont la même vitesse, elles ont toutes approximativement le même libre parcours. La distribution des libres parcours est donc voisine de la distribution des vitesses donc très étroite dans le cas d'un gaz de Fermi.

2.5. - INTERACTION ELECTRONS-PHONONS

De nombreux travaux ont montré qu'une interaction électrons-phonons basse fréquence existait. (13). Cette interaction a été spécialement mise à profit dans l'amplification des ondes ultra-soniques dans différents matériaux (14, 15, 16) à l'aide d'un champ électrique permanent. L'utilisation d'un champ magnétique donne lieu à des phénomènes de magnétoacoustique qui se manifestent par des variations importantes de l'atténuation des ondes ultra-sonores en fonction du champ magnétique (17).

Nous voulons montrer ici, que dans un champ électrique variable l'absorption d'énergie est fonction de la densité de phonons préexistant dans les matériaux.

a) Probabilité de transitions électroniques

Soit k le vecteur d'onde d'un électron. Dans l'espace des moments, seuls les électrons localisés sur la surface de Fermi sont susceptibles de changer de cellule et par conséquent d'énergie. La probabilité de passage de l'état k à l'état k' est donnée dans la littérature (18, 19, 20). En reprenant le calcul de Raimès,

La probabilité de transition s'écrit toujours :

$$\left| A_k(t) \right|^2 = \left| V_{k'k} \right|^2 \frac{4 \sin^2 \left(\omega_{kk'} t/2 \right)}{\hbar^2 \omega_{kk'}^2} \quad (2.21)$$

où :

$$V_{kk'} = \int \psi_{k'}^* V \psi_k dr$$

avec :

$$\omega_{kk'} = \left[\epsilon(k') - \epsilon(k) - \epsilon(q) \right] / \hbar$$

$\epsilon(k')$ énergie de l'électron de vecteur d'onde k'
 $\epsilon(k)$ énergie de l'électron de vecteur d'onde k
 $\epsilon(q)$ énergie du phonon de vecteur d'onde q .

Le maximum de $A_k(t)$ a lieu pour :

$$\Delta \epsilon = \epsilon(k') - \epsilon(k) = \epsilon(q) \quad (2.22)$$

C'est la règle bien connue de conservation de l'énergie. Les transitions électroniques d'un état k à un état k' ont un maximum de chance de se produire s'il existe des cases de l'échelle quantique des énergies de vibration du réseau ayant exactement l'énergie qui correspond à la différence d'énergie entre les états k et k' . Si ces cases sont occupées par des phonons, il pourra y avoir annihilation et si elles sont vides, création d'un phonon.

D'autre part, la probabilité d'absorption d'un phonon est proportionnelle au nombre de phonons n_q (21). La probabilité d'émission est proportionnelle à $n_q + 1$.

L'énergie moyenne perdue dans une collision est donc :

$$\bar{\Delta \varepsilon} = \frac{\Delta \varepsilon}{1 + 2n_q} \quad (2.23)$$

Les phonons qui appartiennent à des parties de branche peu peuplées (n_q faible) sont donc plus efficaces pour dissiper l'énergie éventuellement acquise par les électrons. Dans la partie expérimentale nous verrons que nous avons affaire à des phonons de très basse énergie, correspondant à des fréquences de l'ordre de 10 GHz. Dans ces conditions le peuplement des branches acoustiques est extrêmement faible, et l'efficacité de l'interaction très forte d'après la formule 2.23.

b) Contribution des impuretés à la résistivité

On peut écrire la résistivité globale d'un métal comme étant la somme de deux termes (6, 22) :

- ρ_i résistivité due aux impuretés.
- ρ_{ph} résistivité due aux phonons.

$$\rho = \rho_i + \rho_{ph} \quad (2.24)$$

Cette règle porte le nom de règle de Matthiessen.

Pour une faible concentration en impuretés, ρ_i est indépendant de la température et peut être déterminée par la mesure de la résistivité à très basse température. Pour le sodium à la température ambiante des mesures faites par McDonald et Mendelssohn (23) ont montré que les impuretés contribuent pour environ 0,1 % de la résistivité totale.

Dans le cas des métaux utilisés dans ce travail on peut estimer que la contribution des impuretés est au maximum de quelques % de la résistivité totale, donc négligeable.

c) Type de phonons en interaction

Dans les métaux nobles, argent, or, cuivre, qui cristallisent dans le système cubique à face centrée, la maille élémentaire de Bravais contient un seul atome. Ces métaux ne peuvent être le siège que de vibrations acoustiques.

Parmi ces phonons acoustiques seuls les phonons longitudinaux contribuent à l'interaction électrons-phonons (6).

En effet, les phonons longitudinaux introduisent des variations de volume du cristal et par conséquent des changements de densité électronique, donc des changements du niveau de Fermi. Il en résulte l'interaction explicitée dans la formule 2.22.

Les phonons transversaux n'entraînent pas de variation de volume du cristal et en première approximation pas de changement du niveau de Fermi.

2.6. - MODIFICATION DU SPECTRE DE VIBRATION D'UN CORPS

Le spectre de vibration d'un solide en équilibre thermique à une température donnée peut être calculée à l'aide de différents renseignements expérimentaux obtenus par diffraction des rayons X, celle des neutrons lents, etc. (1, 2, 3, 4).

Ce spectre caractérise le solide ; il offre en général une série de maxima et de minima de part et d'autre du spectre théorique donné par le modèle de Debye. Un exemple est donné pour le sodium sur la figure 13.

On sait, d'autre part, que par suite de l'interaction phonons-phonons, elle-même due à l'anharmonicité des réseaux, un faisceau monochromatique de phonons traversant un cristal est atténué exponentiellement. Des expériences faites en ultrasons à des fréquences de l'ordre du Gigahertz (24) le montrent remarquablement.

Considérons maintenant deux réseaux différents de même impédance acoustique et accolés ; les spectres de vibration de chacun, loin de la discontinuité sont représentés sur la figure 14. En supposant le contact parfait, le spectre de vibration à la limite est le même pour chaque réseau. Pour chaque fréquence il est la moyenne des amplitudes respectives. Il y a donc dans chaque solide une zone de transition passant du spectre à la limite de la figure 14, au spectre a/ ou au spectre b/ suivant que l'on va vers la gauche ou vers la droite.

D'après le théorème de Von Laue (25) on peut estimer que la distance sur laquelle s'étend la perturbation est de l'ordre de la longueur d'onde du phonon dans le milieu considéré.

Pour les très basses fréquences de phonons, c'est-à-dire les fréquences ultrasoniques, on peut considérer le cristal émetteur comme ayant un spectre contenant une très forte densité de phonons pour sa fréquence d'excitation. On peut alors accoler ce cristal à un métal et mesurer l'atténuation des vibrations ultrasonores dans le métal. Dransfeld (24) rapporte pour un métal parcouru par des ondes longitudinales de 10 Gigahertz une atténuation de $1/2$ en 0,1 mm.

La longueur d'onde des phonons pour une vitesse longitudinale de 6 000 m/s est de 6.10^{-7} m. D'après la théorie de Von Laue l'atténuation $1/2$ serait obtenue au bout de $0,36.10^{-4}$ mm. Nous voyons que même en prenant ce dernier chiffre nous avons plusieurs centaines d'Angstrom soit de l'ordre de 100 mailles cristallines perturbées.

On peut donc être certain de l'existence d'une perturbation de l'ordre de quelques microns d'épaisseur, des spectres de phonons au voisinage du contact entre corps différents. Or, nous avons vu dans le paragraphe 2.2.d. que c'est précisément dans cette épaisseur que circule le courant de l'impulsion qui correspond aux hautes fréquences contenues dans le front de montée. En outre, on doit noter que les lois qui gouvernent la répartition du courant et l'amplitude de la perturbation sont toutes les deux exponentielles. Par conséquent, la technique impulsionnelle nous place dans des conditions idéales pour la détection des perturbations dans les spectres de phonons.

2.7. - PHONONS DANS LES LIQUIDES

La structure des liquides est un problème non encore résolu. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés mais aucun ne donne une description complètement satisfaisante (26). Des études ont été faites pour l'hélium aux températures voisines du zéro absolu (27). Aux

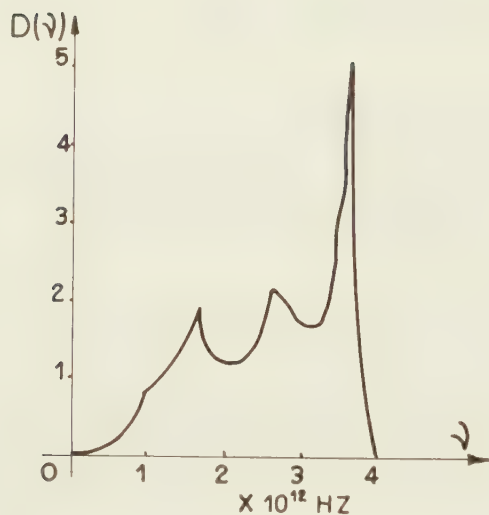


Fig.13. SPECTRE DE VIBRATION DU SODIUM
(d'après B.N. Brockhouse)

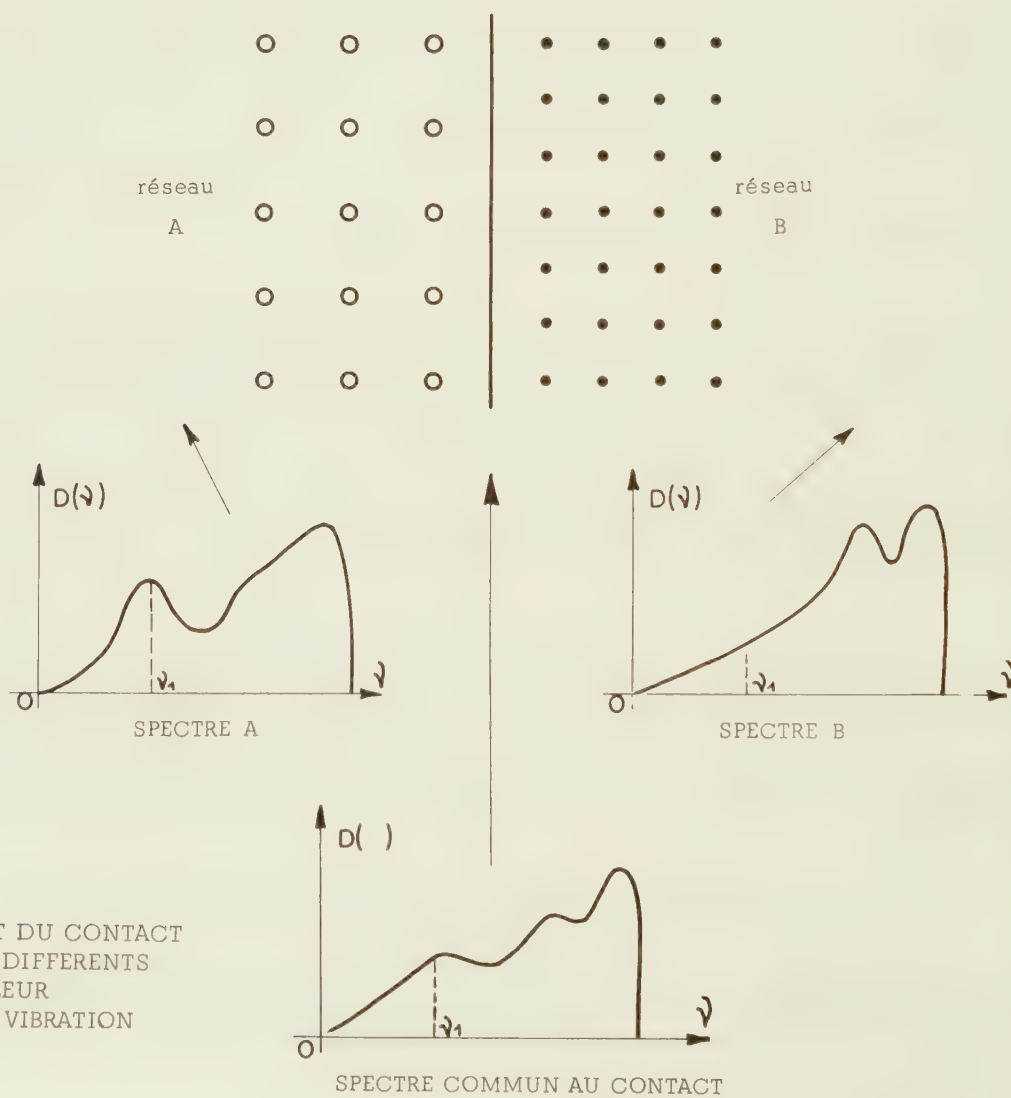


Fig.14. EFFET DU CONTACT
DE RESEAUX DIFFERENTS
SUR LEUR
SPECTRE DE VIBRATION

excitations du type phonons qui supposent le fluide susceptible de mouvement de translation seulement, Landau propose des excitations du type "rotons", c'est-à-dire des mouvements de rotation quantifiés. Cette hypothèse a été confirmée par les mesures de dispersion des neutrons lents (28). La courbe de dispersion moment-énergie de l'hélium liquide à très basse température accuse un maximum puis un minimum. Dans la théorie de Landau, il faut ajouter aux interactions phonons-phonons des interactions phonons-rotons et rotons-rotons.

On peut dire que les liquides en général se caractérisent par les propriétés suivantes: (29)

- Absence d'ordre de longue durée de vie et sur une grande distance, contrairement au solide dans lequel il existe.
- Existence d'un ordre à court terme et à petite distance, contrairement au gaz qui en est totalement dépourvu.

Le spectre de phonons dans un solide résulte précisément de l'ordre qui règne dans le cristal. Le gaz ne peut avoir qu'un spectre de rotons qui caractérise la molécule individuelle et non l'arrangement fluctuant des molécules qui constitue le gaz.

Dans ces conditions un liquide doit avoir un spectre intermédiaire entre un solide et un gaz.

Par exemple, aux basses fréquences la densité de phonons doit augmenter avec la fréquence d'une façon régulière sauf pour certaines fréquences caractéristiques pour lesquelles les rotations des molécules "en bloc" sont possibles.

A l'appui de cette théorie viennent les observations de Corfields (30) qui semblent indiquer l'existence de rotation "en bloc" à l'état liquide et même dans les solides au voisinage de la température de solidification dans le cas des dérivés du cyclohexane.

Citons aussi les travaux de Litovitz (31) qui montrent une corrélation entre les relaxations diélectriques et mécaniques dans les liquides. Ceci semble donc indiquer que les liquides ordinaires peuvent être considérés comme étant le siège de phonons et de rotons. Dans ces conditions les adsorptions dipolaires Debye seraient le résultat d'une interaction, entre les photons hertziens et des rotons de très basse énergie. La fréquence de ces rotons pourrait être celle de la rotation des molécules libres donnée par l'équation de Schrödinger, comme pour les gaz, modifiés par les termes d'interaction avec les phonons du liquide ce qui la rendrait dépendante de la température et de la dilution.

Dans une approximation très grossière nous pouvons négliger les termes d'interaction et calculer les fréquences autorisées par l'équation de Schrödinger pour quelques liquides.

Le calcul simple bien connu pour les gaz est donné dans la littérature (32). L'équation de Schrödinger appliquée au rotateur plan est :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \epsilon \psi = 0 \quad (2.25)$$

Les fréquences correspondantes aux énergies discrètes, pour lesquelles cette équation a une solution, sont :

$$\nu = \frac{h}{2\pi^2 I} \left[J(J+1) - J(J-1) \right] \quad (2.26)$$

avec :

J nombre quantique de rotation

h constante de Planck

I moment d'inertie de la molécule.

Dans le tableau 1 nous indiquons les fréquences calculées pour les molécules d'acétone, de nitrobenzène et de la méthyléthylcétone.

Tableau 1

Fréquences de rotation calculées pour quelques liquides polaires

	I g. cm ²	J	Hz
Acétone	5,8 . 10 ⁻³⁹	1	29. 10 ⁹
Nitrobenzène	3,86. 10 ⁻³⁸	1	4,35. 10 ⁹
Méthyléthylcétone	9,36. 10 ⁻³⁹	1	17,5. 10 ⁹

Les résultats suivants ont été trouvés expérimentalement par Abadie (33) pour deux des corps :

Acétone 4,5 10¹⁰ Hz

Nitrobenzène 3,6 10⁹ Hz

Un ordre de grandeur de la fréquence est donc donné par ce calcul. Nous pouvons aussi appliquer le même raisonnement aux corps non polaires et calculer la fréquence de rotation de ces molécules, afin de pouvoir la rechercher par une technique d'interaction avec des phonons de très basse énergie.

Le tableau 2 donne les fréquences calculées pour le tétrachlorure de carbone, le benzène, le pentane et l'heptane.

Tableau 2

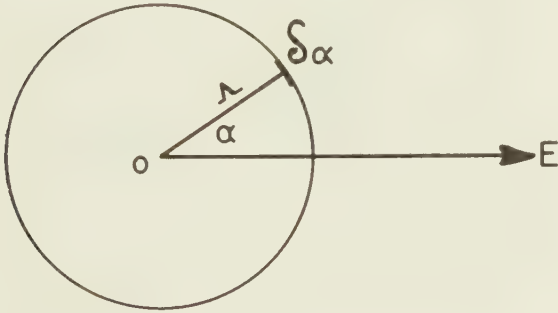
Fréquences de rotation calculées pour quelques liquides non polaires

	I g. cm ²	J	Hz
Tétrachlorure de carbone	4,9 . 10 ⁻³⁸	1	3,43 10 ⁹
Benzène	3,1 . 10 ⁻³⁸	1	5,36 10 ⁹
Pentane	3,95. 10 ⁻³⁹	1	42,5 10 ⁹
Heptane	5,65 10 ⁻³⁹	1	30 10 ⁹

Une technique qui met en évidence par un moyen non électromagnétique les rotations moléculaires dans les liquides polaires doit aussi mettre en évidence des rotations dans les liquides non polaires.

2.8. - ABSORPTION DE L'ENERGIE IMPULSIONNELLE.

Nous avons vu qu'un champ électrique important et ajustable peut être créé à la surface d'un conducteur par la circulation d'une impulsion de forme appropriée. Le libre parcours électronique est très peu dispersé autour de la valeur Λ du libre parcours moyen. Nous représentons sur la figure 15 l'extrémité du libre parcours des électrons partant d'un point O. La répartition spatiale des vitesses étant sphérique, l'extrémité se trouve sur la sphère de rayon Λ .



L'énergie gagnée par l'électron décrivant le rayon d'angle α est :

$$\varepsilon_e = E \Lambda \cos \alpha \quad (2.27)$$

Le nombre d'électrons faisant l'angle α avec le champ électrique est proportionnel à :

$$n_e = 2 \pi \Lambda \sin \alpha \delta \alpha \quad (2.28)$$

L'énergie totale acquise par les électrons d'orientation α est :

$$\varepsilon_\alpha = \pi E \Lambda^2 \sin 2 \alpha \delta \alpha \quad (2.29)$$

Fig.15. LIBRE PARCOURS ELECTRONIQUE

Cette énergie est maximale pour $\alpha = 45^\circ$. Les électrons les plus nombreux pour interagir avec le réseau sont donc orientés à 45° avec le champ électrique, l'énergie qu'ils gagnent ou qu'ils perdent suivant qu'ils vont dans le sens du champ ou à l'encontre du champ est de :

$$\varepsilon_e = \pm 0,707 \Lambda E \quad (2.30)$$

Nous avons vu que dans l'interaction électrons-phonons la probabilité de transition d'un état électronique k à k' ou en énergie de $\varepsilon(k)$ à $\varepsilon(k) \pm \varepsilon_e$ est maximale pour :

$$\varepsilon(k) - [\varepsilon(k) \pm \varepsilon_e] = \varepsilon_{ph} \quad (2.31)$$

$$\varepsilon_{ph} = \pm \varepsilon_e$$

avec ε_{ph} énergie des phonons.

Les transitions électroniques d'excitation ne dépendent que du champ électrique et de la disponibilité de cellules vides dans l'espace des moments.

Les transitions de retour à l'équilibre dépendent essentiellement de la densité de phonons. S'il existe beaucoup de phonons ϵ_e , beaucoup d'énergie est transmise au réseau. S'il en existe peu, l'équilibre se rétablit par échange électrons accélérés-électrons ralentis.

Essayons d'évaluer l'effet d'une anomalie dans le spectre de phonons sur la résistivité, à un champ électrique donné. Nous représentons figure 16 ϵ_e , n_e , ϵ_α qui sont donnés par les formules 2.27, 2.28, 2.29.

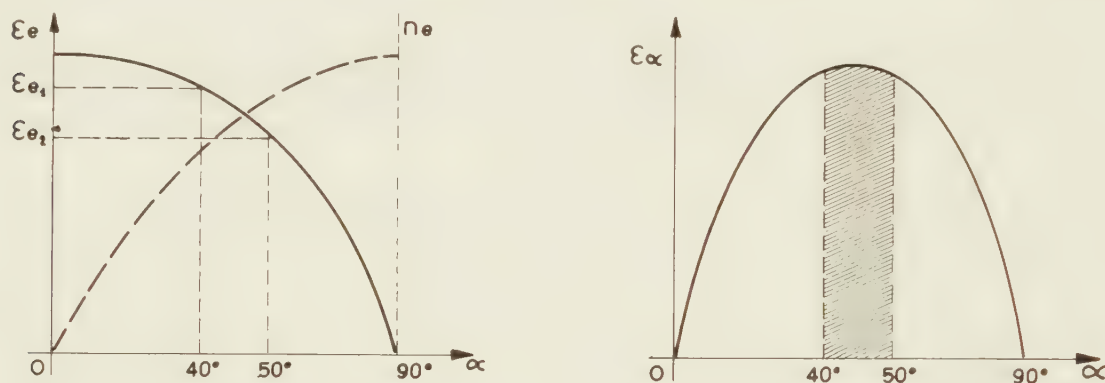


Fig.16. REPARTITION ENERGETIQUE

Supposons dans le spectre de phonons une anomalie qui couvre 12 % de ϵ_e allant de ϵ_{e1} à ϵ_{e2} .

Cette énergie correspond à des électrons orientés entre 40° et 50° .

Ces électrons contribuent pour 17,3 % de l'énergie totale dissipée.

Si un défaut total des phonons se produit dans l'intervalle d'énergie ϵ_{e1} à ϵ_{e2} la résistivité diminue de 17,3 %.

Dans le cas d'anomalies réelles, il y a lieu d'escompter une variation de résistance moindre, probablement de l'ordre de 5 à 10 %. Sur une atténuation en ligne de 1 %, les anomalies doivent être de l'ordre de 0,1 à 0,05 %.

D'autre part, la connaissance du champ électrique créé par l'impulsion et celle du libre parcours électronique permettent le calcul des fréquences où la densité des phonons est anormale, à l'aide de la formule 2.30.

En conclusion, on peut dire que l'interaction électrons-phonons dans le métal est susceptible de rendre compte des anomalies de phonons et/ou rotons dans le diélectrique. Une théorie rigoureuse du phénomène devrait être entreprise suivant la technique classique et avec un modèle simple.

On pourrait considérer deux états stationnaires du système dans lesquels on exprimerait les fonctions d'ondes ainsi :

ψ_i état initial, présence d'un phonon dans le réseau métallique

ψ_f état final, présence d'un roton dans le liquide.

En toute rigueur la théorie devrait être faite à potentiel variable. Une première approximation pourrait être obtenue à potentiel constant. Dans ce cas, il faut que les énergies de l'état initial et de l'état final soient égales. La probabilité de transition est alors :

$$W = A \left| \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.32)$$

V étant le potentiel constant figurant dans l'Hamiltonien.

A étant une constante.

3-PARTIE EXPERIMENTALE

3.1. - GENERATEUR D'IMPULSIONS

Pour obtenir les champs électriques de plusieurs kV/m dans le fil central d'une ligne coaxiale nécessaires pour accélérer les électrons, nous avons utilisé des impulsions brèves de très haute tension. Le temps de montée obtenu est de l'ordre de 7 nanosecondes avec une tension crête d'impulsion variant de 1 à 5 kV. Le spectre de fréquence de ces impulsions s'étend jusqu'à 100 MHz et les problèmes de rupture d'impédance aux connections des cellules de mesure sont relativement faciles à résoudre.

Le générateur comporte un thyatron à hydrogène en verre 4C35, monté en structure coaxiale conformément aux données de la littérature (34). La décharge d'un condensateur dans une ligne de 50 ohms donne les impulsions de la figure 17a et 17b, enregistrées pour des tensions anode variant entre 2 et 8 kV.

Le schéma de l'appareil est donné figure 18.

La fréquence choisie pour la récurrence des impulsions est de 517 Hz.

3.2. - MONTAGE D'ETUDE DE L'ATTENUATION

Le schéma général du montage est représenté sur la figure 19.

Il comprend : le générateur précédemment décrit alimenté en courant continu stabilisé réglable entre 1 et 8 kV ; des coupleurs qui donnent soit le courant, la tension, ou la dérivée de la tension ; des cellules de mesure d'impédance caractéristique 50 ohms ; une charge 50 ohms ; un inverseur à ferrite dans le cas où les impulsions de sortie doivent être inversées ; deux filtres de courant "gaines" à ferrite pour éviter les "bouclages" de gaines ; un oscilloscope échantillonneur du type 185 Hewlett-Packard ; un enregistreur X-Y du type 135 M Moseley.

a) Coupleurs

Les différents coupleurs utilisés sont représentés sur la photographie de la figure 20.

Les coupleurs donnant le courant sont du type LGR 0,05 ohm de "T and M. Research" (35). Ils indiquent le courant gaine. La bande passante s'étend jusqu'à 700 MHz, la tension maximale de crête admissible est 15 kV.

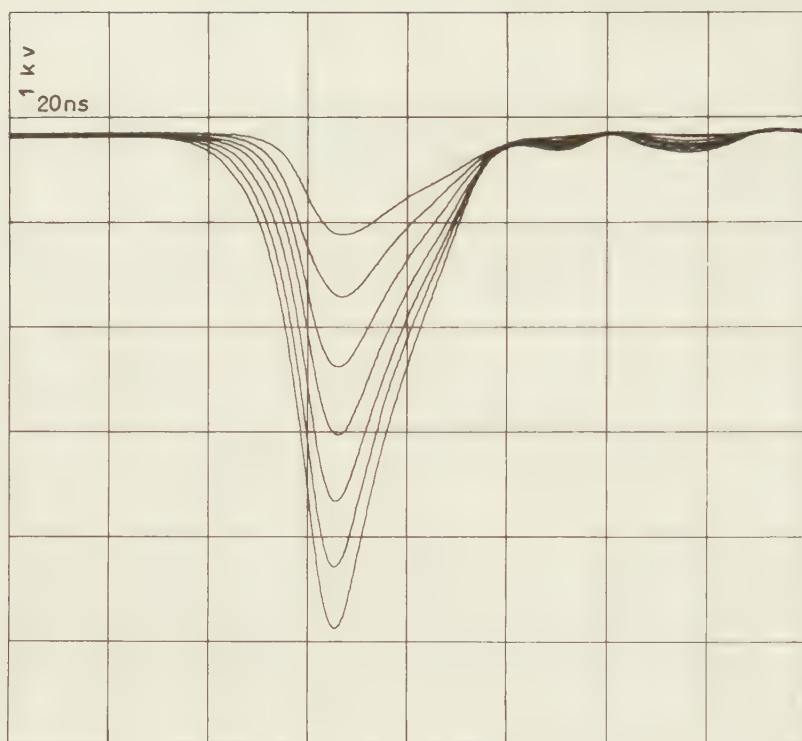


Fig.17a.
IMPULSION
ENTREE
ACETONE - ARGENT

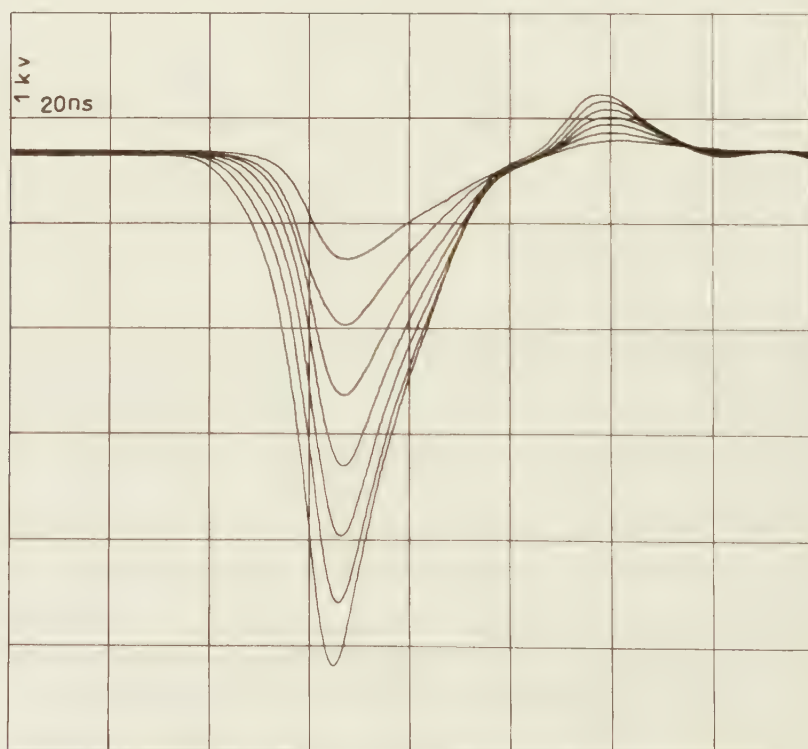


Fig.17b.
IMPULSION
SORTIE
ACETONE - ARGENT

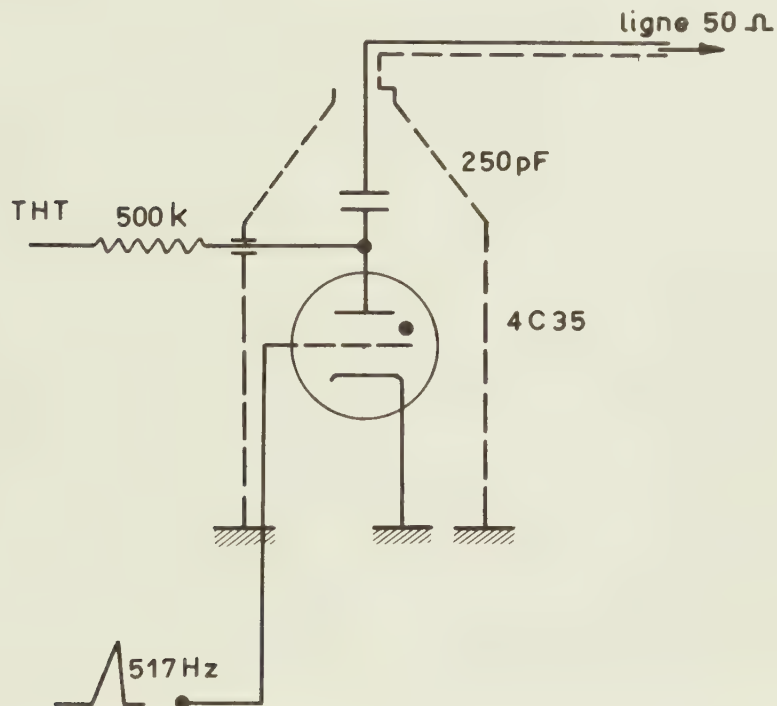


Fig.18. GENERATEUR D'IMPULSIONS

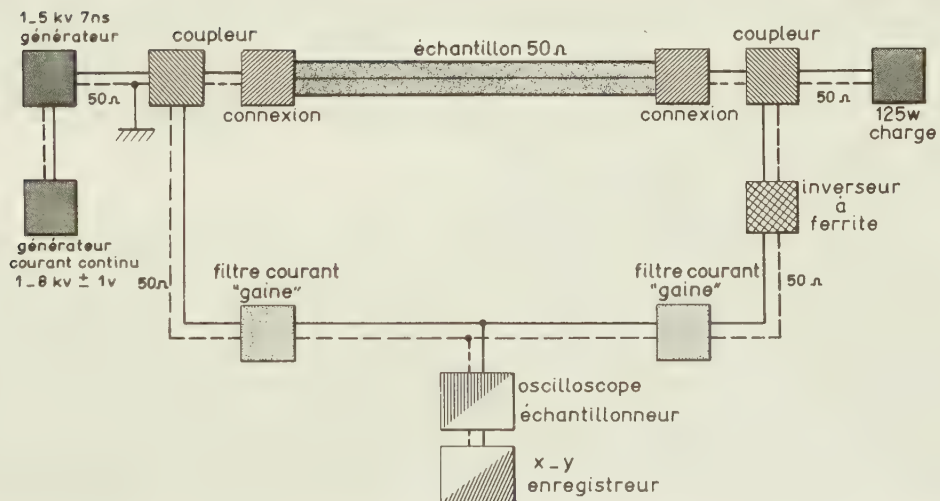


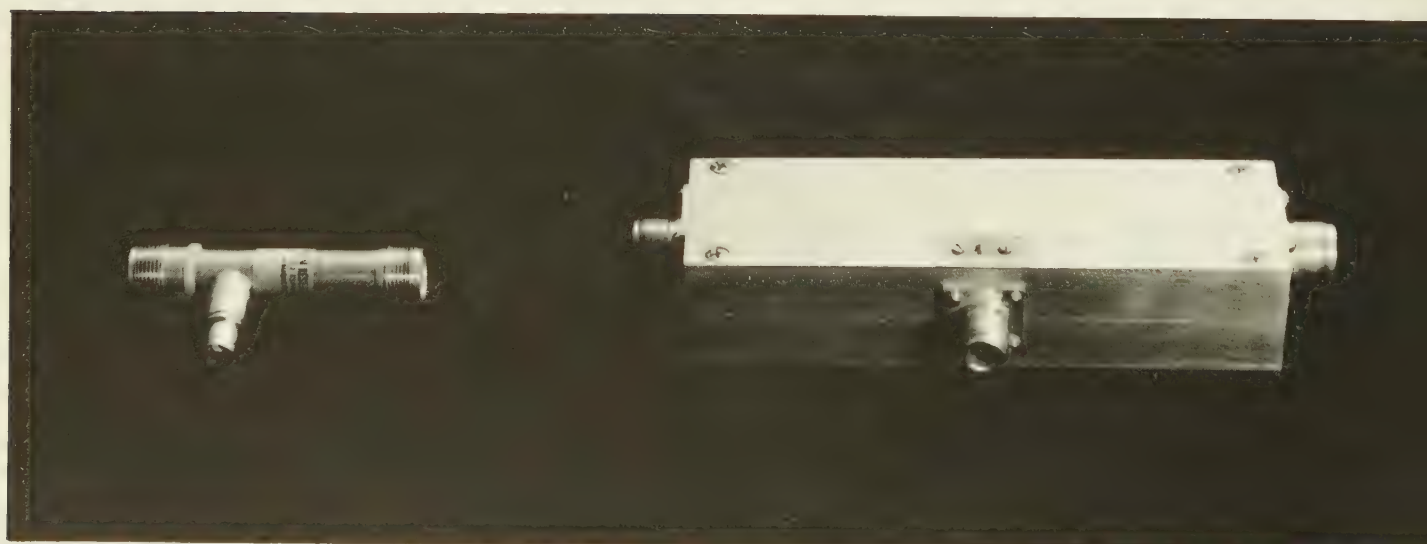
Fig.19. MONTAGE D'ETUDE DE L'ATTENUATION SUR LIGNE COAXIALE



COUPLEUR "DERIVEE"

FILTRE "COURANT GAINÉ"

INVERSEUR A FERRITE



COUPLEUR "COURANT"

COUPLEUR "TENSION"

Fig.20.

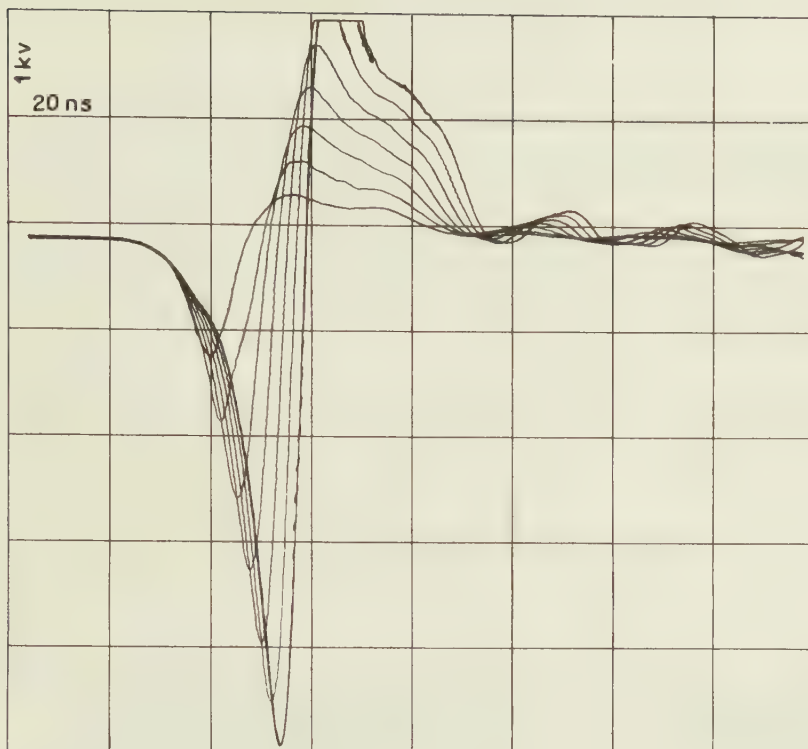


Fig.21a.

DERIVEE
ENTREE
ACETONE - ARGENT

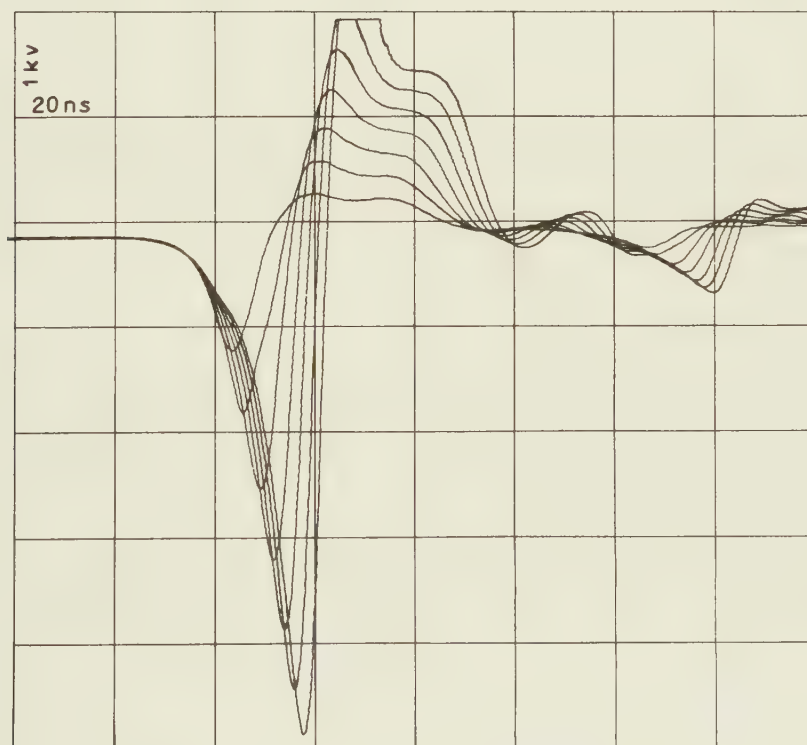


Fig.21b.

DERIVEE
SORTIE
ACETONE - ARGENT

Les coupleurs donnant la tension ont été construits au Laboratoire Central de l'Armement (36). Ils sont de type capacitifs. Leur bande passante est 500 kHz-500 MHz, la tension maximale admissible est 15 kV, limitée par les fiches HN utilisées.

Les coupleurs donnant la dérivée ont été construits à l'Institut Français du Pétrole, leur constante de temps est de l'ordre de 50 ps, la tension maximale de crête admissible de l'ordre de 10 kV. La forme des dérivées obtenues pour les différentes tensions à l'entrée et à la sortie de la cellule est donnée sur les enregistrements de la figure 21a et 21b.

Un inverseur à ferrite construit par le Laboratoire Central de l'Armement dont la bande passante s'étend jusqu'à 500 MHz permet l'inversion des signaux de sortie.

b) Cellules

Les cellules sont représentées sur la photographie de la figure 22.

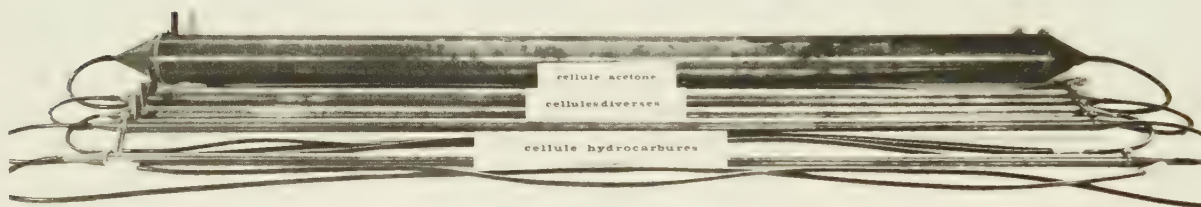


Fig.22.

Elles ont été calculées et construites à l'Institut Français du Pétrole. Suivant la constante diélectrique des corps il a fallu choisir plusieurs diamètres. Les connexions par cônes éliminent pratiquement, dans la bande de fréquence des impulsions, les ruptures d'impédance.

3.3.- MODE OPERATOIRE

Bien que les impulsions consécutives soient très peu différentes, un dispositif avec lequel on peut comparer sur la même impulsion, amplitude ou dérivée à l'entrée et à la sortie a été réalisé. L'impulsion d'entrée qui est négative, est retardée pour coïncider avec la même impulsion à la sortie de la cellule. L'impulsion de sortie est inversée afin d'obtenir la différence sur l'oscilloscope.

L'évolution de la différence en fonction du temps peut être mesurée en arrêtant le balayage de l'oscilloscope au droit du maximum de l'impulsion. Ceci est possible sur la position "Manual" de l'oscilloscope utilisé. Un enregistrement peut être fait sur un enregistreur connecté à l'oscilloscope.

L'évolution de la différence d'amplitude de tension crête et celle de la différence d'amplitude de la dérivée en fonction de la tension ont été enregistrées.

Cette mesure différentielle permet l'utilisation de la sensibilité maximale, soit 10mV/cm avec un minimum de bruit et une amplitude totale d'impulsion de l'ordre de 4 volts. Sur la figure 23, on voit à titre d'exemple la dérivée d'entrée, la dérivée de sortie inversée et la différence.

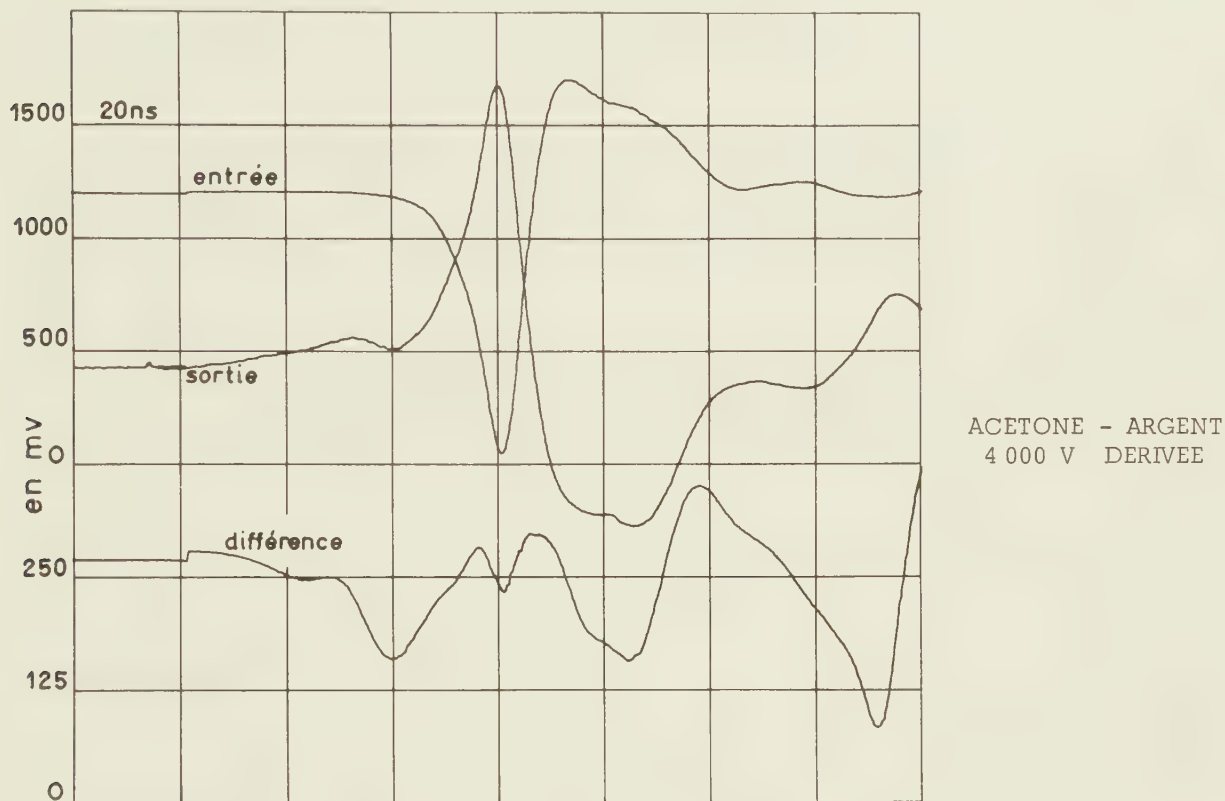


Fig.23.

3.4. - RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Evolution des impulsions en fonction du temps

Dans tous les enregistrements effectués, aucune variation appréciable de l'atténuation dans le temps n'a été notée, ceci après la période transitoire d'établissement de la tension qui dure de l'ordre d'une seconde. Une légère dérive se manifeste généralement en 30 secondes.

b) Evolution de l'atténuation en fonction de la tension

Les mesures ont été faites avec deux métaux or et argent et plusieurs diélectriques polaires et nonpolaires. Les tubes centraux des cellules sont en cuivre recouvert de 10 microns d'or ou d'argent par le procédé Dalic (37).

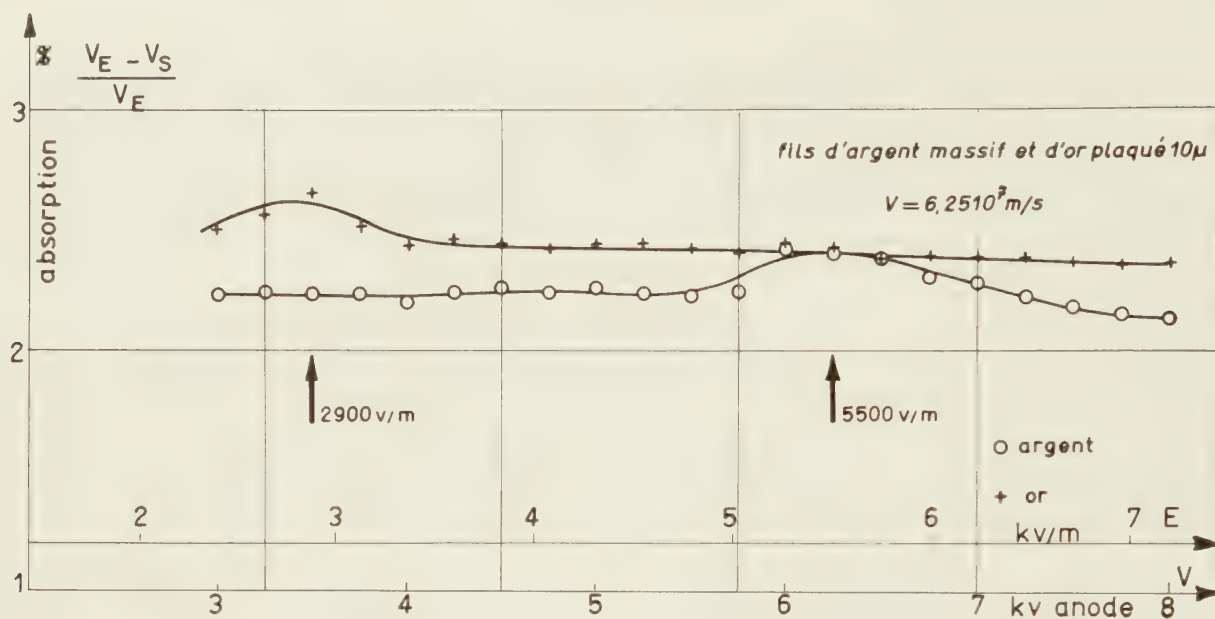


Fig.24 . ACETONE ANHYDRE, ATTENUATION D'AMPLITUDE
Cellule ϕ 108 mm-2 mm

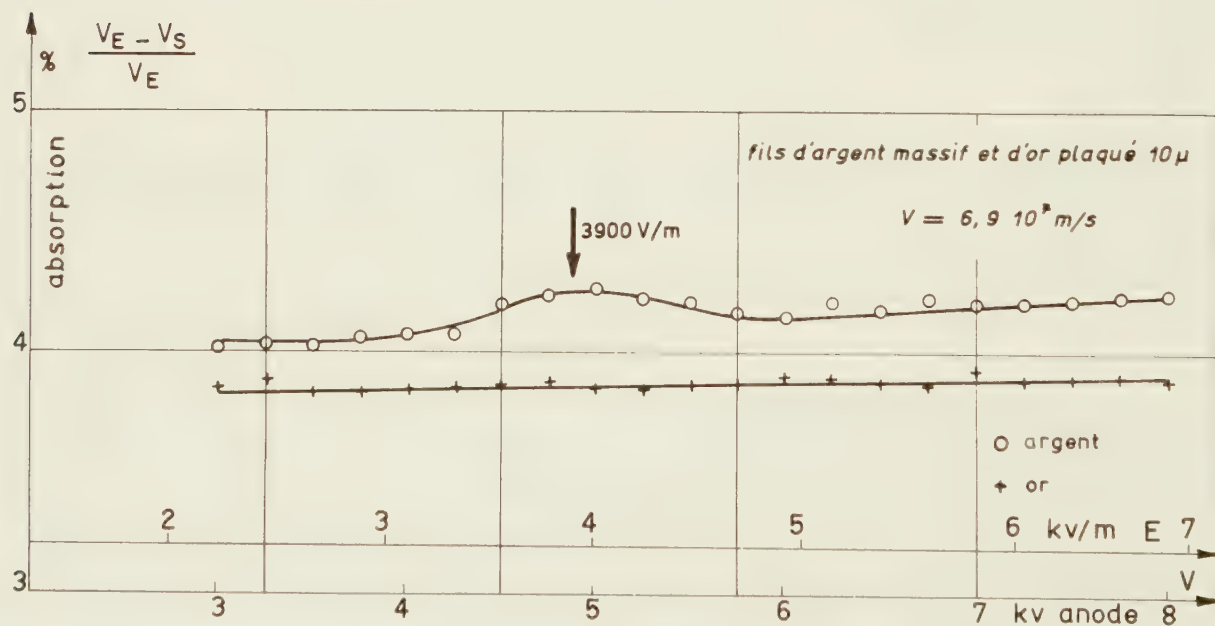


Fig.25 . METHYL ETHYL CETONE ANHYDRE, ATTENUATION D'AMPLITUDE
Cellule ϕ 108 mm-2 mm

Dans les expériences initiales décrites dans la littérature (38, 39) nous utilisons un fil d'argent massif et un fil de cuivre plaqué or de 24 carats. Les anomalies que l'on retrouve avec les mêmes fils et les nouveaux montages pour les mêmes champs électriques sont visibles sur la figure 24 qui donne l'atténuation en amplitude.

Avec ces mêmes fils et la méthyléthylcétone, nous avons obtenu les courbes de la figure 25.

Aucune anomalie appréciable n'apparaît sur l'atténuation de la dérivée pour tous les corps essayés.

Nous présentons sur les figures 26 à 29 les résultats d'atténuation en amplitude des impulsions sur le tétrachlorure de carbone, le benzène, l'heptane et le pentane. Nous donnons pour chaque corps les dimensions des cellules utilisées pour obtenir 50 ohms d'impédance caractéristique. Afin de conserver les corps aussi anhydres que possible les corps polaires ont été conservés sur tamis moléculaires, les hydrocarbures sur sodium.

3.5.- DISCUSSION DES RESULTATS

La pente des impulsions peut se mesurer directement sur les courbes de la figure 17a. C'est une pente en volts par nanoseconde. Le champ électrique maximal dans le fil conducteur central est donné par :

$$E = \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{1}{u} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (3.1)$$

avec u vitesse de propagation de l'impulsion dans la cellule qui est mesurée avec précision pour obtenir la coïncidence de l'impulsion de sortie avec l'impulsion d'entrée.

Le tableau 3 donne les pentes d'entrée :

Tableau 3

Tension anode kV	2	3	4	5	6	7	8
Pente d'entrée V/ns	91	154	214	276	339	400	475

Avec les vitesses données sur les figures 24 à 29 nous avons pu établir les champs électriques inscrits en abscisse.

Sur la figure 24 l'anomalie acétone-argent se produit pour 5 500 V/m. Un libre parcours de 300 Å donne à l'aide de la formule 2.30 une énergie électronique d'accélération :

$$\epsilon_e = 1,865 \cdot 10^{-6} \text{ erg}$$

ce qui correspond à une fréquence :

$$\nu = 29 \cdot 10^9 \text{ Hz}$$

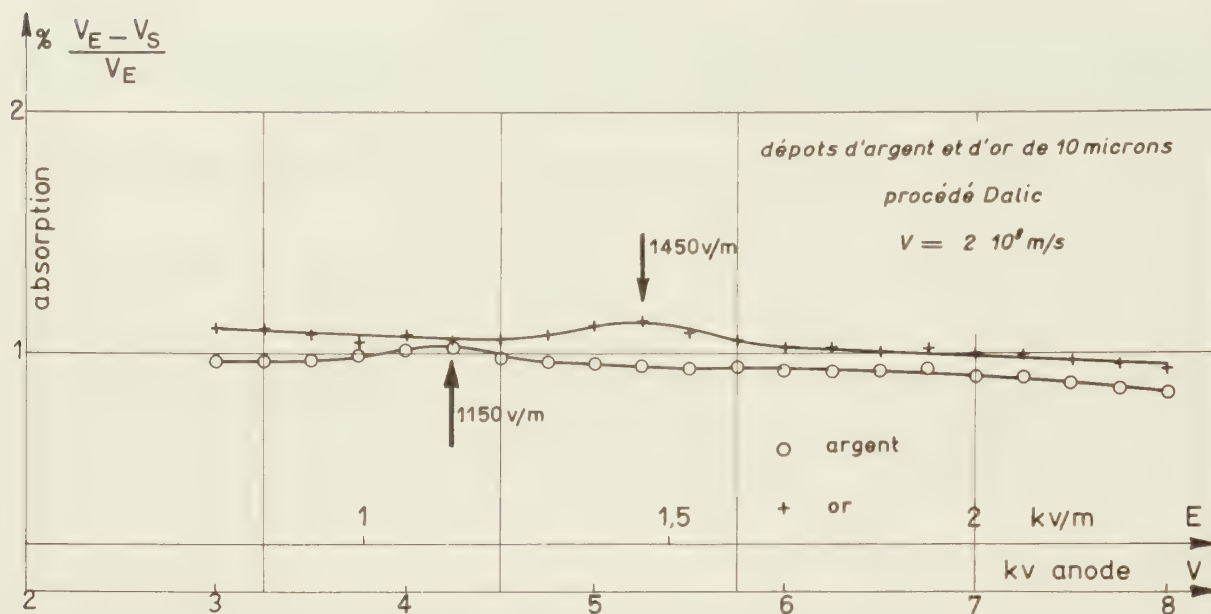


Fig.26. TETRACHLORURE DE CARBONE. ATTENUATION D'AMPLITUDE
Cellule $\phi 28 \text{ mm} - 6 \text{ mm}$

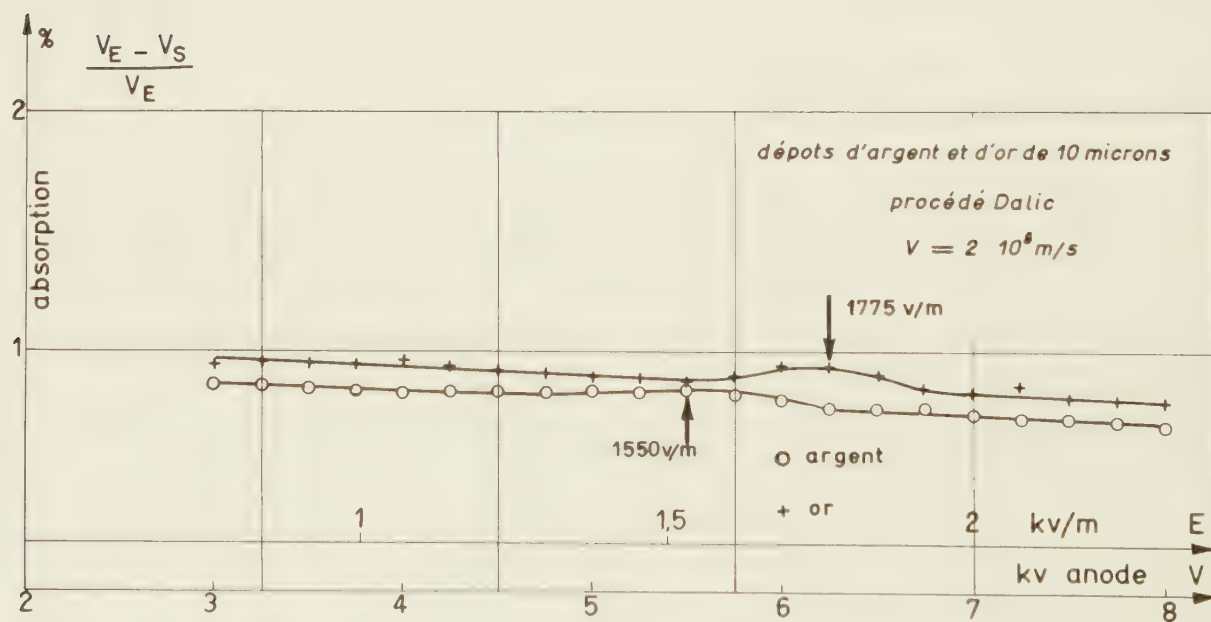


Fig.27. BENZENE. ATTENUATION D'AMPLITUDE
Cellule $\phi 28 \text{ mm} - 6 \text{ mm}$

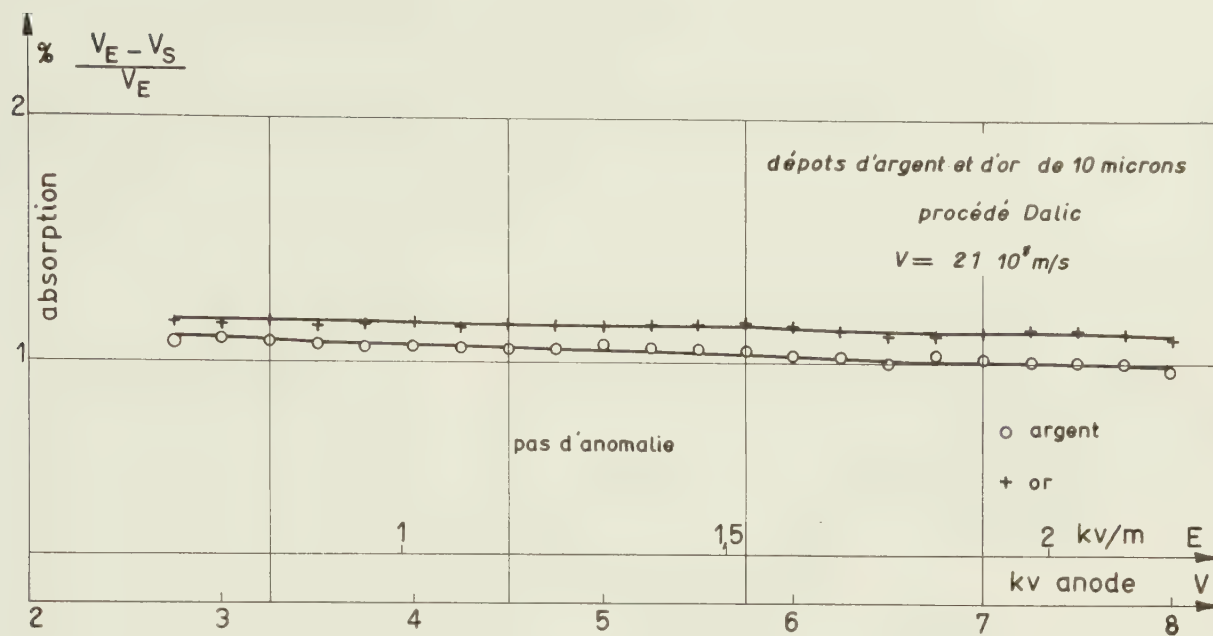


Fig.28. HEPTANE. ATTENUATION D'AMPLITUDE
Cellule ϕ 22 mm-6 mm

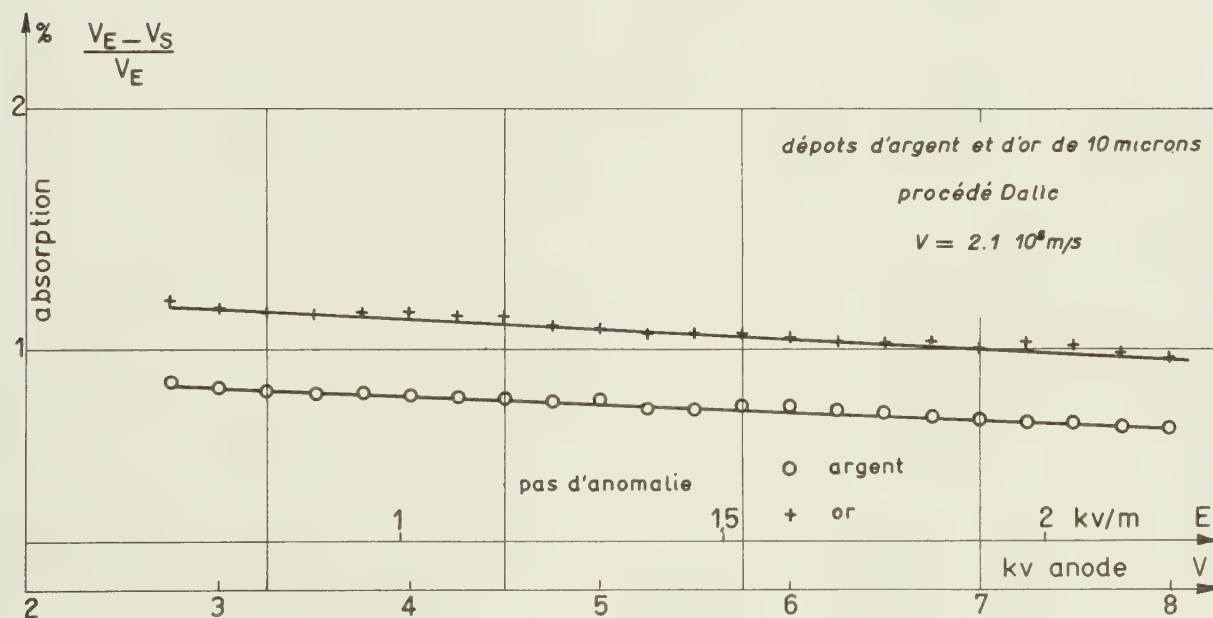
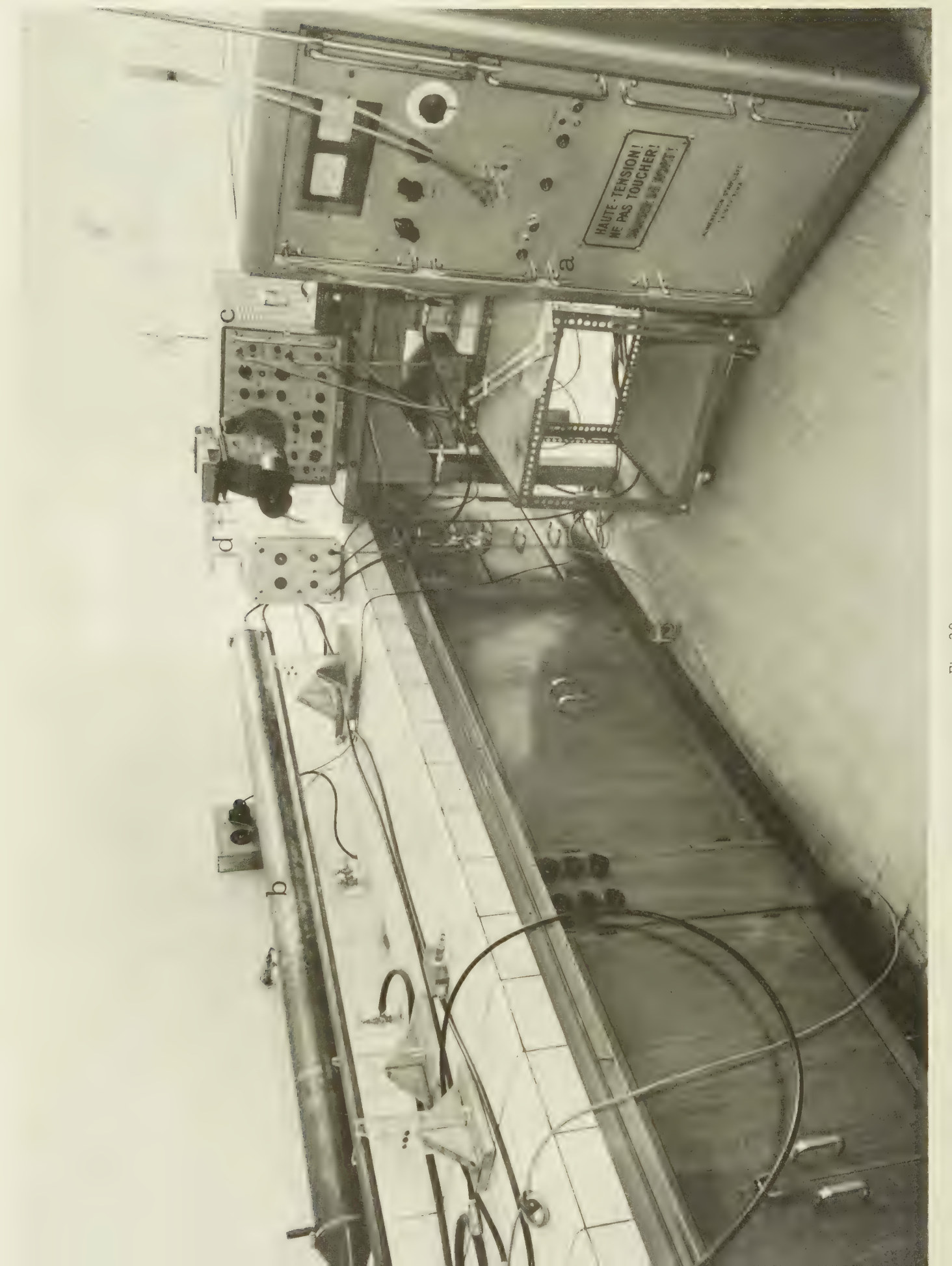


Fig.29. PENTANE. ATTENUATION D'AMPLITUDE
Cellule ϕ 22 mm-6 mm



La fréquence expérimentale trouvée par Abadie (33) est $45. 10^9$ Hz. L'anomalie rencontrée sur la courbe acétone-or correspondrait à un libre parcours de $570 \text{ \AA}$ pour obtenir la même énergie électronique d'accélération avec 2900 V/m . Cette valeur de libre parcours est évidemment un peu élevée pour l'or.

Sur la figure 25 nous trouvons une anomalie méthyléthylcétone-argent pour 3900 V/m et aucune avec le fil d'or. Avec le même libre parcours de l'argent nous trouvons :

$$\epsilon_e = 1,32. 10^{-16} \text{ erg}$$

soit une fréquence :

$$\nu = 20,5. 10^9 \text{ Hz}$$

qui doit être comparée avec la fréquence théorique de $17,5. 10^9$ Hz trouvée précédemment.

Sur la figure 26 qui se rapporte au tétrachlorure de carbone l'anomalie avec l'argent se produit vers 1150 V/m et avec l'or vers 1450 V/m . Si nous estimons à $200 \text{ \AA}$ et $160 \text{ \AA}$ respectivement les libres parcours électroniques dans les dépôts Dalic d'argent et d'or, ($500 \text{ \AA}$ et $400 \text{ \AA}$ pour les métaux purs) nous trouvons dans les deux cas :

$$\epsilon_e = 2,6. 10^{-17} \text{ erg}$$

soit une fréquence de phonons de :

$$\nu = 3,97. 10^9 \text{ erg}$$

On obtenait par le calcul dans le paragraphe 2.7 une fréquence théorique de $3,93. 10^9$ Hz.

Sur la figure 27 qui se rapporte au benzène, l'anomalie avec l'argent se produit vers 1550 V/m et avec l'or vers 1775 V/m . Avec les mêmes libres parcours puisque ce sont les mêmes conducteurs :

$$\epsilon_e \text{ argent} = 3,5. 10^{-17} \text{ erg}$$

$$\epsilon_e \text{ or} = 3,2. 10^{-17} \text{ erg.}$$

Soit des fréquences :

$$\nu \text{ argent} = 5,35. 10^9 \text{ Hz}$$

$$\nu \text{ or} = 4,9. 10^9 \text{ Hz.}$$

La fréquence calculée dans le paragraphe 2.7 était de $5,36. 10^9$ Hz.

Pour l'heptane et le pentane, aucune anomalie n'a pu être décelée, ce qui est normal car les fréquences calculées sont bien supérieures aux fréquences que l'on peut atteindre dans cette expérience.

Une vue d'ensemble de l'appareillage utilisé pour obtenir ces résultats est donnée par la photographie de la figure 30.

3.6. - PRECISION

La précision des mesures dépend essentiellement du générateur de haute tension continue, du thyatron à hydrogène dans le générateur d'impulsions, et de l'oscilloscope échantillonneur.

Le générateur de haute tension continue est un appareil stabilisé à 10^{-5} avec réglage de la tension par bonds de 250 V et vernier intermédiaire. La précision de cet appareil est très supérieure à celle du reste de l'appareillage.

Le générateur d'impulsions à thyatron est très stable, c'est-à-dire que les impulsions consécutives ont des hauteurs de crête similaires à 0,5 % près environ. Des fluctuations lentes qui dépendent de la température du thyatron existent aussi. Un contrôle de la température de fonctionnement élimine pratiquement ces dérives.

Le système de comparaison de la même impulsion à l'entrée et à la sortie de la ligne de mesure permet une mesure de l'atténuation avec une précision de l'ordre de 0,1 %. Les fluctuations dans les courbes présentées qui ne dépassent pas 0,1 % peuvent donc être des erreurs de mesure.

On doit noter que les anomalies, spécialement celles des corps polaires dépassent largement cette marge d'erreur.

3.7. - PURETE DES PRODUITS, ETAT DE SURFACE DES CONDUCTEURS

A titre de référence, nous donnons ci-dessous la provenance et la composition des produits utilisés.

Acétone ("Prolabo" Paris)

Impuretés : méthanol 0,5 %
aldehyde formique 0,4 %
eau 0,1 %
résidu sec non identifié 20 p.p.m

Méthyléthycétone ("B. L. B." 33, rue Voltaire - Puteaux)

Impuretés : dicétone 0,9 %
eau 0,1 %
résidu sec non identifié 25 p.p.m.

Tétrachlorure de carbone ("Billault" Aubervilliers)

Impuretés : sulfure de carbone 0,001 %
résidu sec non identifié 10 p.p.m.

Benzène ("Prolabo" Paris)

Impuretés : toluène 1 %
thiophène 0,02 %
résidu sec non identifié 20 p.p.m.

Heptane normal ("Esso Standard" importé)

Impuretés : heptane ramifié 1 %
résidu sec non identifié 5 p.p.m.

Pentane normal ("Prolabo Paris)

Impuretés : isohexane 2 %
 isopentane 0,5 %
 pentène 0,2 %
 résidu sec non identifié 5 p.p.m.

On voit donc par ces analyses que les corps non polaires contiennent un certain nombre d'impuretés polaires. Le thiophène pour le benzène, et les résidus non identifiés en général qui peuvent se déposer sur la surface des conducteurs et en altérer les propriétés. Il ne semble pas qu'aux concentrations indiquées ci-dessus, l'effet de ces impuretés ait été gênant. Cependant un grand soin doit être pris pour ne pas en avoir davantage.

Nous présentons sur les photographies des figures 31a et b et 32a et b, les surfaces des conducteurs agrandis 40 fois. Sur les figures 31a et 31b nous avons respectivement les fils d'or et d'argent de 2 mm de diamètre. Les surfaces sont assez imparfaites, on y rencontre des stries de 20 microns d'orientation aléatoires dans l'or et plutôt transversales et longitudinales sur le fil d'argent. De toute façon les imperfections de surface sont infiniment plus grandes que le libre parcours électronique estimés à quelques centaines d'angström soit 0,02 microns.

Sur les figures 32a et 32b nous avons respectivement les tubes de 6 mm de diamètre recouverts d'or et d'argent. Dans ce cas, les stries sont uniquement longitudinales de 5 à 10 microns de largeur plus serrées, dans le cas de l'or que celui de l'argent. Bien que les imperfections soient à nouveau très grandes par rapport aux libres parcours électroniques, elles sont encore moins gênantes du fait de leur orientation longitudinale qui est celle du champ électrique de surface.

4-CONCLUSION

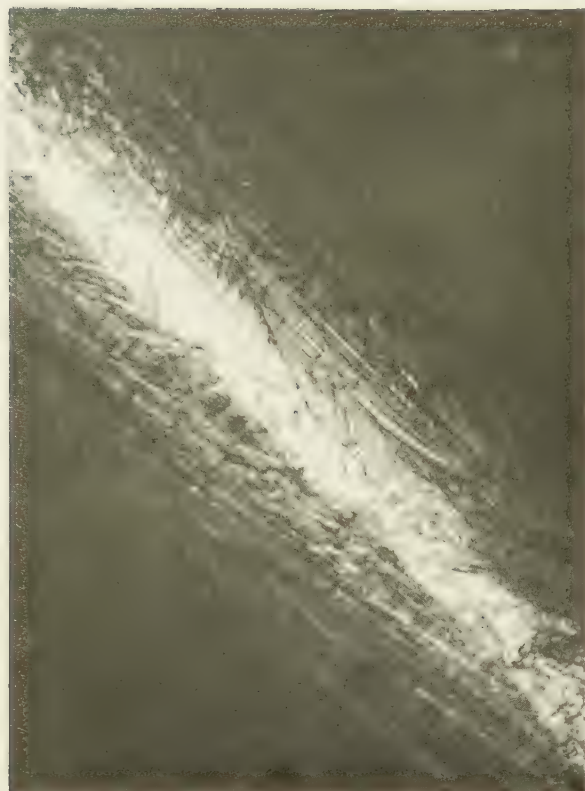
Nous avons dans ce travail, mis en œuvre un procédé entièrement nouveau que nous avons imaginé pour l'étude des vibrations thermiques de la matière.

Ce procédé qui utilise l'affaiblissement d'une impulsion très brève de haute tension se propageant sur une ligne nous a permis de mettre en évidence l'influence des vibrations thermiques d'un liquide sur le spectre de phonons du métal de la ligne.

Il nous semble possible de développer par ce moyen une technique entièrement originale, à notre connaissance, permettant d'atteindre le spectre de phonons d'un corps. Cette technique s'ajoute aux techniques actuellement connues de diffusions des rayons X et des neutrons lents.

Nous avons montré à l'aide d'arguments théoriques, qui ne constituent en toute objectivité que des hypothèses de travail, que le relevé des anomalies d'affaiblissement d'une impulsion en fonction de sa tension de crête fournit des diagrammes caractéristiques d'un corps donné.

Il est encore trop tôt pour préciser dans quelle mesure un tel procédé nouveau de caractérisation de la matière pourrait être utilisé dans les techniques pétrolières et autres.



31a



32a



31b



32b

Fig.31. AGRANDISSEMENT x 40
a) fil 2 mm or
b) fil 2 mm argent

Fig.32. AGRANDISSEMENT x 40
a) tube 6 mm or
b) tube 6 mm argent.

RÉFÉRENCES

1. ZIMAN (J.M.). Electrons and phonons. Oxford 1960.
2. COCHRAN (W). Interaction of X-rays with phonons. Ouvrage de T.A. Bak "Phonons and phonons interactions, 1963 Aarhus Lectures". Benjamin, New-York, 1964.
3. BROCKHOUSE (B.N.). Phonons and Neutrons Scattering. Ouvrage de T.A. Bak Loc. cit.
4. BORN (M.) and HUANG (K.). Dynamical theory of crystal lattices. Oxford, 1954.
5. KITTEL (C.). Introduction à la physique de l'état solide. Dunod, Paris 1958, p. 237.
6. KITTEL (C.). loc. cit. p. 229.
7. ANGOT (A.). Compléments de mathématiques. Ed. Revue d'optique. Paris, 1957, p. 568.
8. DENIS-PAPIN (M.), KAUFMANN (A.) Cours de calcul opérationnel appliqué. Albin Michel, Paris, 1963, p. 221.
9. STRATTON (J.A.). Electromagnetic theory. Mc Graw-Hill 1941, p. 504 et 536.
10. BRILLOUIN (L.), PARODI (M.). Propagation des ondes dans les milieux périodiques - Masson Ed. 1956.
11. ZIMAN (J.M.). Loc. cit. p. 46.
12. ZIMAN (J.M.). Loc. cit. p. 257.
13. MACKINTOSH (A.R.). The interaction of long-wavelength phonons with electrons. Ouvrage de T.A. Bak - loc. cit.
14. WHITE (D.L.). J. Appl. Phys. 33, 2547, (1962).
15. SPECTOR (H.N.). Phys. Rev. 127, 1084, (1962).
16. PIPPARD (A.B.). Phil. Mag. 8, 161, (1963).
17. MACKINTOSH (A.R.). loc. cit. p. 187.
18. RAIMES (S.). The wave mechanics of electrons in metals. North-Holland, Amsterdam, 1961, p. 334.
19. MOTT (N.F.), JONES (H.). The theory of the properties of metals and alloys. Dover, New-York, 1958, p. 250.
20. JONES (H.). Handbuch der physik, vol. 19, p. 288.
21. BOK (J.). Thèse, Gauthier-Villars, Paris, 1960, p. 3.4.
22. MOTT (N.F.), JONES (H.). loc. cit. p. 286.
23. Mac DONNALD, MENDELSSOHN. Proc. Roy. Society (Londres), A. 202, 103, 1950.
24. DRANSFELD (K.). Kilomegacycle ultrasonics. Scientific American, June 1963, p. 60.
25. VON LAUE (M.). Die Freiheitsgrade von strahlenbündeln Annal der Physik 1914, p. 1197 - 1212.
26. DE BOER (J.). Phonons in liquids. Ouvrage de T.A. Bak - loc. cit.
27. LANDAU (L.). Zurn. Ekop. Teor. Fiz. 11, 1947, 91.
28. PALEVSKY (H.) et al. Phys. Rev. 112, 1958, 11.
29. BARKER (J.A.). Lattice theories of the liquid states. Pergamon Press, 1963.
30. CORFIELDS (G.) and DAVIES (M.). Trans. Farad. Soc. (G.B.), 3, 1964, 60, p. 10 à 24.
31. LITOVITZ (T.A.) et al. J. Chem. Phys. (U.S.A.), 3, 1963, 39, p. 729 à 734.
32. FREYMANN (R.) et SOUTIF (M.). La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie. Dunod Ed. 1960, p. 22.
33. ABADIE (P.). Note préliminaire n°22 du Laboratoire National de Radioélectricité, p. 1 à 37, 1942, (Réf. C.N.R.S. 6003, 14).
34. LEWIS (I.A.D.) et WELLS (F.H.). Millimicrosecond pulse techniques. Pergamon press. Londres (1959), p. 124 et suivantes.
35. T. and M. RESEARCH. 1312 Espanola Street N.E., Albuquerque, New-Mexico, U.S.A.

- 36. L.C.A. Laboratoire central de l'Armement. Arcueil (Seine).
- 37. DALIC (Laboratoires), 29, rue Dareau, Paris 14^e.
- 38. DESBRANDES (R.). Note au C.R.A.S. - Tome 257, n°19, (4 nov. 1963) p. 2 829.
- 39. DESBRANDES (R.). Communication au Colloque Ampère 1963, North Holland 1964.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

DESBRANDS (R.). Aspects actuels de la théorie des électrons et des phonons dans les métaux. Document I.F.P. n°8955, octobre 1963, (Pré-thèse de l'auteur).

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. BRACONNIER

VU :

Les Membres du Jury,
MM. J. JANIN
A. LAFORGUE
R. GABILLARD
G. J. BÉNÉ

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 18 janvier 1965
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
P. LOUIS

